

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

А. С. Савенков, Л. В. Соловей, Д. М. Дейнека, І. М. Рищенко

РОЗРАХУНОК ХІМІЧНИХ РЕАКТОРІВ
ЧИСЛОВІ МЕТОДИ НА МОВІ C#

Навчальний посібник
для студентів хімічних спеціальностей

Рекомендовано Вченою радою
Національного технічного університету «ХПІ»

Харків
НТУ «ХПІ»
2019

УДК 66.011(075)

P65

Р е ц е н з е н т и:

І. М. Астрелін, д-р техн. наук, проф., заслужений діяч науки і техніки України, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Сікорського»

О. В. Суворін, д-р техн. наук, проф., завідувач кафедри хімічної інженерії та екології, Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля

Рекомендовано вченою радою
Національного технічного університету «ХПІ»
як навчальний посібник для студентів хімічних спеціальностей,
протокол № 6 від 24.05.2019 р.

P65 Розрахунок хімічних реакторів. Числові методи на мові C# : навч. посіб. / А. С. Савенков, Л. В. Соловей, Д. М. Дейнека, І. М. Рищенко. – Харків: ФОП Панов А.М., 2019. 308 с.

ISBN 978-617-7771-34-9

У навчальному посібнику наведено числові методи для розв'язання різних задач, пов'язаних з розрахунком реакторів хімічних технологій. Розрахунок технологічних параметрів реакцій, швидкості, перебігу взаємодії реагентів у часі проведено на мові програмування високого рівня C#. На великому обсязі задач і прикладів розглянуто методи практичного розрахунку хімічних реакторів. Навчальний посібник призначено для студентів хімічних спеціальностей.

Іл. 62 Табл. 36 Бібліогр.: 13 назв.

УДК 66.011(075)

ISBN 978-617-7771-34-9

© А. С. Савенков, Л. В. Соловей,
Д. М. Дейнека, І. М. Рищенко, 2019

ЗМІСТ

Вступ.....	6
1. Розв’язання параметричних задач хімічної технології.....	8
1.1. Розрахунок матеріального балансу хімічних реакцій.....	8
1.1.1. Теорія методу	8
1.1.2. Приклади розв’язання задач.....	11
1.1.3. Завдання для самостійної роботи.....	46
1.2. Розрахунок параметрів процесів у хімічній технології	53
1.2.1. Приклади розв’язання задач.....	53
1.2.2. Завдання для самостійної роботи.....	55
1.3. Розрахунок стехіометричних коефіцієнтів хімічної реакції.....	64
1.3.1. Теорія методу	64
1.3.2. Приклади розв’язання задач.....	65
1.3.3. Завдання для самостійної роботи.....	76
2. Розв’язання нелінійних рівнянь.....	78
2.1. Метод половинного ділення.....	78
2.1.1. Теорія методу половинного ділення	78
2.1.2. Приклади розв’язання задач.....	79
2.1.3. Завдання для самостійної роботи.....	89
2.2. Метод Ньютона (метод дотичних).....	101
2.2.1. Алгоритм методу	101
2.2.2. Приклади розв’язання задач.....	102
2.3. Розв’язання систем нелінійних рівнянь	106
2.3.1. Алгоритм методу	106
2.3.2. Приклади розв’язання задач.....	107
2.4. Завдання для самостійної роботи.....	112
3. Числові методи лінійної алгебри.....	120
3.1. Метод Гаусса–Жордана.....	120
3.1.1. Алгоритм методу	120
3.1.2. Приклади розв’язання задач.....	121
3.2. Метод простих ітерацій.....	124
3.2.1. Алгоритм методу	124

3.2.2. Приклади розв'язання задач	126
3.3. Правило Крамера.....	129
3.3.1. Алгоритм методу	129
3.3.2. Приклади розв'язання задач	130
3.4. Завдання для самостійної роботи	132
4. Наближення функцій багаточленів. Метод найменших квадратів.....	139
4.1. Теорія методу найменших квадратів.....	139
4.2. Приклади розв'язання задач	141
4.3. Завдання для самостійної роботи	153
5. Числове диференціювання та інтегрування	165
5.1. Формули числового диференціювання	165
5.1.1. Приклади розв'язання задач	165
5.1.2. Завдання для самостійної роботи	170
5.2. Числове інтегрування. Формули прямокутників, трапецій, поліномів	174
5.2.1. Теорія методу.....	174
5.2.2. Приклади розв'язання задач	180
5.2.3. Завдання для самостійної роботи	189
6. Числове інтегрування звичайних диференціальних рівнянь. Метод Рунге–Кутта	197
6.1. Теорія методу	197
6.2. Приклади розв'язання задач	199
6.3. Завдання для самостійної роботи	218
7. Методи оптимізації.....	228
7.1. Багатовимірна оптимізація. Модифікований метод Хука–Дживса.....	228
7.1.1. Теорія методу.....	228
7.1.2. Приклади розв'язання задач	228
7.1.3. Завдання для самостійної роботи	234
8. Прикладні розрахунки	244
8.1. Приклад виконання курсової роботи «Розрахунок реактора окиснення азоту (II) оксиду»	244
8.1.1. Розрахунок матеріального балансу реакції окиснення	

аміаку та реакції окиснення азоту (II) оксиду	244
8.1.2. Аналіз кінетичних та математичних моделей	255
8.1.3. Вибір оптимального часу реакції та розрахунок реакційного об'єму	266
8.2. Приклад виконання курсової роботи «Розрахунок реактора конверсії вуглецю (II) оксиду»	268
8.2.1. Розрахунок матеріального балансу	269
8.2.2. Розрахунок часу реакції.....	274
8.2.3. Розрахунок реакційного об'єму	281
8.3. Визначення приземної концентрації шкідливих речовин в атмосфері.....	283
8.4. Визначення похибки результатів вимірювань.....	293
Додаток 1. Теми курсових робіт з дисципліни «Математичне моделювання хіміко-технологічних процесів»	305
Список літератури.....	307

ВСТУП

Діяльність спеціаліста хіміка-технолога в умовах сучасного виробництва пов'язана з проведенням різних, іноді достатньо складних розрахунків. Обробка експериментальних даних у дослідницькій лабораторії, розрахунки за рівняннями теоретичної та експериментальної хімії і хімічній технології, обґрунтування і вибір оптимальних умов проведення хімічного процесу, визначення умов введення і витрат сировини, розрахунок виходу хімічного продукту – все це лише незначна частка задач, що стоять перед хіміками-технологами.

На виробництві спеціаліст хімік-технолог постійно зустрічається з необхідністю проведення приблизних розрахунків різного ступеня складності та різного призначення. Так, розв'язання нелінійних рівнянь числовими методами дозволяє визначити вихід хімічних продуктів, розрахувати баланс сировини у складних хімічних процесах. Числове диференціювання та інтегрування звичайних диференціальних рівнянь і рівнянь у часткових похідних особливо важливе при отриманні і практичному використанні даних з кінетики хімічних процесів. На основі статичних методів і оцінки параметрів розподілу визначається якість сировини, проміжної та готової продукції.

Головним змістом хімічної технології є численні і різноманітні процеси хімічного перетворення речовин, які проходять у спеціальних апаратах – хімічних реакторах. Реактор є головним апаратом технологічної установки і займає ведуче місце у виробництві хімічних продуктів, а знання про хімічні реактори становлять частину теоретичного фундаменту хімічної технології. Ефективність засвоєння теоретичних закономірностей хімічних процесів і реакторів залежить від уміння розрахунку і вибору хімічних реакторів.

Розрахунок нових хіміко-технологічних процесів і реакторів здійснюється методом математичного моделювання, основою для якого є математична модель хімічної реакції – система алгебраїчних та диференціальних рівнянь. Математична модель реакції дає змогу розрахувати матеріальний баланс реакції, описати перебіг хімічної реакції в часі, визначити технологічні параметри та схему реактора.

У навчальному посібнику наведені задачі та завдання, які особливо часто зустрічаються в практичній діяльності хіміка-технолога, їх теоретичне підґрунтя та фізико-хімічні основи. Для розрахунку наведених задач викладені числові методи, основні формули для їх розв'язання та пояснення до них, частина задач та завдань наведена з докладними розв'язаннями. На великому обсязі прикладів і завдань розглянуто методи практичного розрахунку хімічних реакторів. У додатках наведено теми для виконання курсових робіт та приклад їх виконання з дисципліни «Математичне моделювання хіміко-технологічних процесів».

Програмне забезпечення для розв'язання завдань розрахунку хімічних реакторів написано мовою C#, яка є мовою високого рівня, дає змогу швидкого конструювання різних компонентів завдань, має потужну бібліотеку. Мова C# є однією з найбільш ефективних і багатих на свої можливості мов у сучасному програмуванні. У мові C# вдало поєднуються випробовані засоби програмування з останніми нововведеннями і надається можливість для ефективного написання програм, призначених для обчислювального середовища сучасних підприємств. Це, без сумніву, одна з найважливіших мов програмування XXI століття.

Навчальний посібник містить 8 розділів, які використовуються при розрахунках хімічних реакторів.

У 1-му розділі наведено розрахунки стехіометричних коефіцієнтів хімічних реакцій; різних технологічних параметрів; матеріального балансу.

У 2-му розділі показано методи визначення ступеня перетворення залежності від технологічних показників.

У 3-му розділі наведено визначення невідомих у системах лінійних рівнянь.

У 4-му розділі показано шляхи використання методу найменших квадратів у розрахунках кінетичних рівнянь.

У 5-му розділі наведено розв'язання задач хімічної технології з використанням числових методів диференціювання та інтегрування.

У 6-му розділі показано результати розв'язання систем диференціальних рівнянь, визначення часу реакції, ступеня перетворення, зміну концентрацій компонентів.

У 7-му розділі показано визначення оптимальних технологічних параметрів.

У 8-му розділі наведено прикладні розрахунки, пов'язані з використанням курсової роботи.

1. РОЗВ'ЯЗАННЯ ПАРАМЕТРИЧНИХ ЗАДАЧ ХІМІЧНОЇ ТЕХНОЛОГІЇ

1.1. Розрахунок матеріального балансу хімічних реакцій

Матеріальний баланс є основою для створення залежностей між ступенем перетворення, швидкістю і часом хімічного процесу. Рівняння матеріального балансу дозволять розрахувати зміну концентрацій речовин від часу реакції, реакційний об'єм при заданому ступені перетворення або ступень перетворення в реакторі при заданих умовах.

1.1.1. Теорія методу

Розрахунок матеріального балансу ґрунтується на законі збереження маси: маса речовин, які вступають у хімічну реакцію, дорівнює масі речовин, отриманих після реакції:

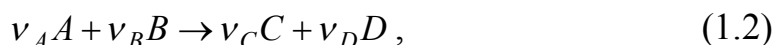
$$\sum_{i=1}^n G_i^{\text{BX}} = \sum_{i=1}^k G_i^{\text{ВИХ}}, \quad (1.1)$$

де n – кількість речовин, які вступають у реакцію;

k – кількість речовин, отриманих після реакції;

$G_i^{\text{BX}}, G_i^{\text{ВИХ}}$ – маса i -ї речовини, яка вступає в реакцію та яка отримується під час перебігу реакції.

Для визначення матеріальних потоків речовин до і після реакції використовують такі стехіометричні рівняння:



де A, B – речовини, які вступають у реакцію;

C, D – речовини, які отримані у реакції;

$\nu_A, \nu_B, \nu_C, \nu_D$ – стехіометричні коефіцієнти.

Стехіометричні коефіцієнти показують, в якому співвідношенні реагенти вступають у взаємодію один з одним.

Розрахунок проводять у масових одиницях і, як правило, на 1 т продукції або 1 т сировини.

Теоретичний матеріальний баланс розраховують на основі стехіометричних рівнянь.

Випадок 1. Дано: $G_C = 1000$ кг, а також молекулярні маси M_A , M_B , M_C , M_D та стехіометричні коефіцієнти ν_A , ν_B , ν_C , ν_D .

Визначаємо G_A , G_B , G_D , кг:

$$G_A = \frac{G_C \cdot M_A \cdot \nu_A}{M_C \cdot \nu_C \cdot \alpha}, \quad (1.3)$$

де α – ступінь перетворення, д. од.

Теоретично $\alpha = 100\%$, або $\alpha = 1$.

Випадок 2. Дано: $G_A = 1000$ кг. Визначаємо G_B , G_C , G_D , кг:

$$G_C = \frac{G_A \cdot M_C \cdot \nu_C \cdot \alpha}{M_A \cdot \nu_A}. \quad (1.4)$$

Розрахунки проводимо за всіма речовинами – учасниками реакції. Якщо задана потужність за продуктом в т/год або кг/год, розрахунки проводять у наведених одиницях.

Практичний матеріальний баланс розраховує склад сировини, ступінь перетворення, втрати сировини і готового продукту.

Кількість сировини, яка не прореагувала, визначають за такими формулами:

$$G_A^{\text{н.п}} = G_A \cdot (1 - \alpha), \quad (1.5)$$

$$G_B^{\text{н.п}} = G_B \cdot (1 - \alpha), \quad (1.6)$$

де $G_A^{\text{н.р}}$, $G_B^{\text{н.р}}$ – кількість речовини A і B , що не прореагували, кг.

Для кількісної характеристики реакційної суміші використовують також одиниці:

$$V_A = \frac{G_A \cdot 22,4}{M_A}, \quad (1.7)$$

$$N_A = G_A \cdot M_A, \quad (1.8)$$

де V_A – об'єм реакційної суміші компонента A , м³;

N_A – число молей компонента A , кмоль.

Концентрацію i -го компонента в об'ємних, % об., вагових, % мас. та мольних, % моль одиницях розраховують таким чином:

$$C_i = \frac{V_i \cdot 100}{\sum_{i=1}^n V_i}, \quad (1.9)$$

$$C_i = \frac{G_i \cdot 100}{\sum_{i=1}^n G_i}, \quad (1.10)$$

$$C_i = \frac{N_i \cdot 100}{\sum_{i=1}^n N_i}, \quad (1.11)$$

де n – кількість учасників реакції.

Усі отримані дані подаються у вигляді таблиць (див.табл.1.1–1.2).

Таблиця 1.1 – Склад реакційної суміші

Компонент	V , м ³ /год	C , % об.	N , кмоль/год	G , кг/год

Таблиця 1.2 – Склад суміші після реакції

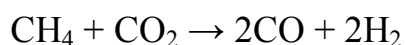
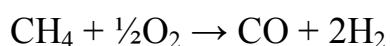
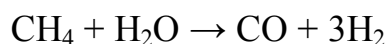
Компонент	$V, \text{м}^3/\text{год}$	$C, \text{\%об.}$	$N, \text{кмоль/год}$	$G, \text{кг/год}$

Після розрахунків проводять аналіз отриманих даних. Розрахунки проведені правильно, коли маса суміші до реакції $\left(\sum_{i=1}^n G_i^{\text{пр}} \right)$ дорівнює масі суміші після реакції $\left(\sum_{i=1}^n G_i^{\text{вих}} \right)$.

1.1.2. Приклади розв'язання задач

Задача 1.1. Розрахунок матеріального балансу реакції конверсії метану

Основним методом одержання синтез-газу з природного газу є його перетворення внаслідок окиснення водяною парою, киснем або вуглецю (IV) оксидом.



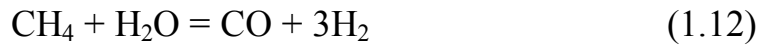
Каталізаторами таких процесів є NiO, нанесений на Al_2O_3 або MgO, реакції відбуваються при температурах $800 \div 900 \text{ }^\circ\text{C}$ і тиску 2–4 МПа.

Як сировина замість метану може бути використана будь-яка вуглеводнева сировина.

Продуктом конверсії метану є синтез-газ $(m\text{CO} + n\text{H}_2)$, який необхідний для виробництва метанолу, спиртів, синтетичних бензинів тощо.

Завдання

Розрахувати матеріальний баланс реакції конверсії метану у вуглець (II) оксид і водень:



Продуктивність за воднем $G = 1000$ кг H_2 .

Ступінь перетворення $\alpha = 99,7; 99,0; 94,0; 90,0; 86,0$ %.

Якщо один з компонентів знаходиться у надлишку, то для нього розраховують ступінь перетворення за формулою

$$\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = \alpha \cdot \frac{v_{\text{H}_2\text{O}}}{v_{\text{CH}_4}} \cdot \frac{1}{n}; \quad (1.13)$$

$$n = \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{CH}_4} = \frac{3}{1} = 3. \quad (1.14)$$

Відношення пари води до метану в промисловості може бути від 2 до 4.

Для розрахунку кількості речовин – учасників реакції (1.12) використовуємо рівняння, наведені в підрозділі (1.1.1.).

Перед складанням програми потрібно навести ідентифікатори величин, які беруть участь у реакції і наведені в таблиці 1.3.

У таблиці 1.3 наведено основні величини, які необхідні для розрахунку матеріального балансу реакції конверсії метану та їх позначення у програмі.

Таблиця 1.3 – Ідентифікатори до програми 1.1

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
$M(\text{CH}_4)$	Мол. маса, кг/кмоль	m[0], m[2]
$M(\text{H}_2\text{O})$	Мол. маса, кг/кмоль	m[1], m[3]
$M(\text{CO})$	Мол. маса, кг/кмоль	m[4]

Закінчення табл. 1.3

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
$M(H_2)$	Мол. маса, кг/кмоль	m[5]
CH_4	Позначення CH_4	P[0], P[2]
H_2O	Позначення H_2O	P[1], P[3]
CO	Позначення CO	P[4]
H_2	Позначення H_2	P[5]
ν_{CH_4}	Стехіом. коеф. CH_4	v1
ν_{H_2O}	Стехіом. коеф. H_2O	v2
ν_{CO}	Стехіом. коеф. CO	v3
ν_{H_2}	Стехіом. коеф. H_2	v4
$G(CH_4)$	Маса CH_4 , кг	g[0], g[2]
$G(H_2O)$	Маса H_2O , кг	g[1], g[3]
$G(CO)$	Маса CO , кг	g[4]
$G(H_2)$	Маса H_2 , кг	g[5]
α	Ступінь перетворення	al
V_m	Молярний об'єм, кмоль/год	Vm(i)
V	Об'єм газів, м ³	V(i)
W	Кількість газів до реакції, м ³	W
C_w	Об'єм газів після реакції, м ³	cw
C	Концентрації газів у суміші, % об.	C(i)

Програма 1.1

```
using System;

namespace MatBalance_1
{
    class Program
    {
        static void Main(string[] args)
        {
```

```

string[] p = new string[6] { " CH4", " H2O", " CH4",
                             " H2O", " CO", " H2" };
double[] m = new double[6] { 16, 18, 16, 18, 28, 2 };
double[] c = new double[6];
double[] vm = new double[6];
double[] V = new double[6];
double[] g = new double[6];
int n; int k; int inn; int kn; int kk;
double v1, v2, v3, v4;
double a1, W, cw;
double s1, s2, s3, s4;
v1 = 1; v2 = 1; v3 = 1; v4 = 3;
Console.Write(" Введіть масу H2 в кг ? ");
g[5] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.Write(" Введіть ступінь перетворення CH4 в
процентах ? ");
a1 = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
g[0] = g[5] * m[0] * v1 / (m[5] * v4 * a1 / 100);
g[1] = g[5] * m[1] * v2 / (m[5] * v4 * a1 / 100);
V[0] = g[0] * 22.4 / m[0];
V[1] = g[1] * 22.4 / m[1];
W = V[0] + V[1];
for (k = 0; k <= 1; k = k + 1)
{
    c[k] = 100 * V[k] / W;
    vm[k] = V[k] / 22.4;
    g[k] = vm[k] * m[k];
}
V[2] = V[0] * (1 - a1 / 100);
V[3] = V[1] * (1 - a1 / 100);
V[4] = V[0] * a1 / 100 * v3 / v1;
V[5] = g[5] * 22.4 / m[5];
cw = V[2] + V[3] + V[4] + V[5];
for (k = 2; k <= 5; k = k + 1)
{
    c[k] = 100 * V[k] / cw;
    vm[k] = V[k] / 22.4;
    g[k] = vm[k] * m[k];
}

```

```

    }
    Console.WriteLine("\n Розрахунок матеріального балансу
реактора конверсії метану");
    n = 1;
    Console.WriteLine("\n Склад газу на вході в реактор \n");
    inn = 0; kn = 0; kk = 1;
m2:
    Console.WriteLine("-----
-----");
    Console.WriteLine(" Компонент:   V[k]   :   c[k]       :
vm[k]   :   g[k]   :   ");
    Console.WriteLine("           :   мЗ/год   :   %об.       :
кмоль/год :   кг/год   :   ");
    Console.WriteLine("-----
-----");
    s1 = 0; s2 = 0; s3 = 0; s4 = 0;
    for (k = kn; k <= kk; k = k + 1)
    {
        Console.Write(p[inn]);
        Console.WriteLine("\t :{0,9:F2}:   {1,9:F2}:
{2,9:F2}:   {3,9:F2}: ", V[k], c[k], vm[k], g[k]);
        s1 = s1 + V[k]; s2 = s2 + c[k];
        s3 = s3 + vm[k]; s4 = s4 + g[k];
        inn = inn + 1;
    }
    Console.Write(" Сума ");
    Console.WriteLine("\t :{0,9:F2}:   {1,9:F2}:
{2,9:F2}:   {3,9:F2}: ", s1, s2, s3, s4);
    if (n == 2) goto m5;
    Console.WriteLine("\n Склад газу після реактора \n");
    kn = 2; kk = 5; inn = 2; n = n + 1; goto m2;
m5:
    Console.WriteLine("\n      КІНЕЦЬ ");
    Console.ReadLine();
}
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 1.1.–1.5.

Увага: при введенні нецілих значень використовуйте кому для розділу цілої та дробної частин.

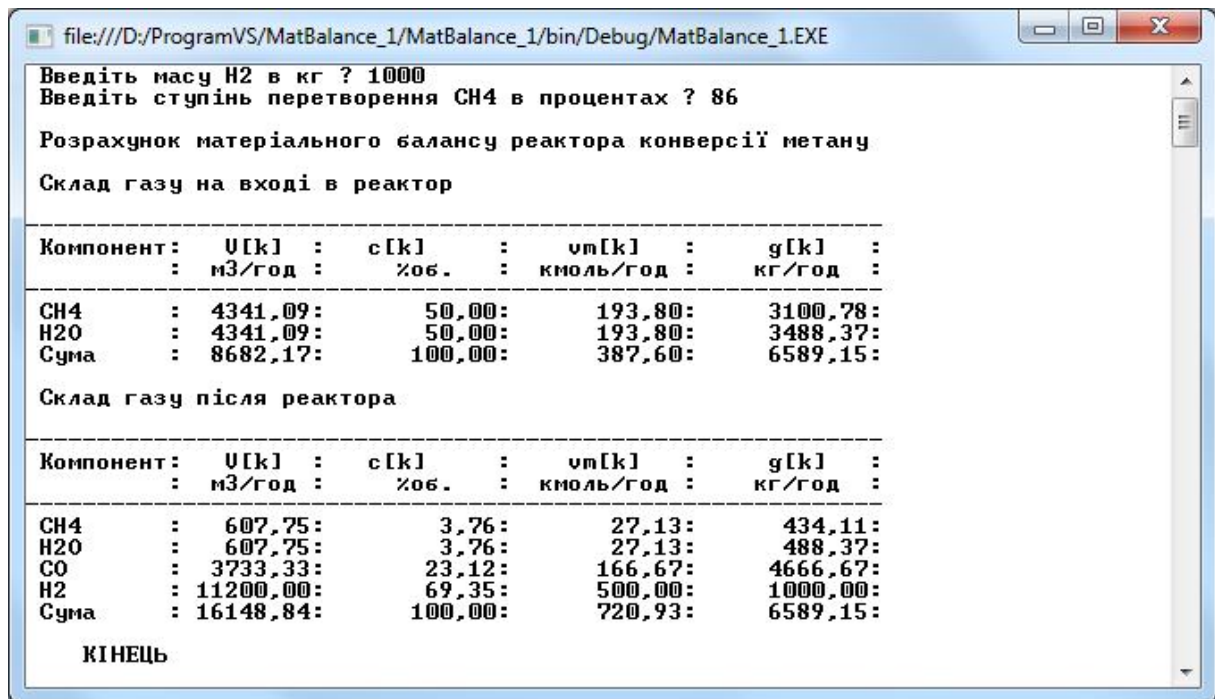


Рисунок 1.1 – Результати розв’язання задачі 1.1

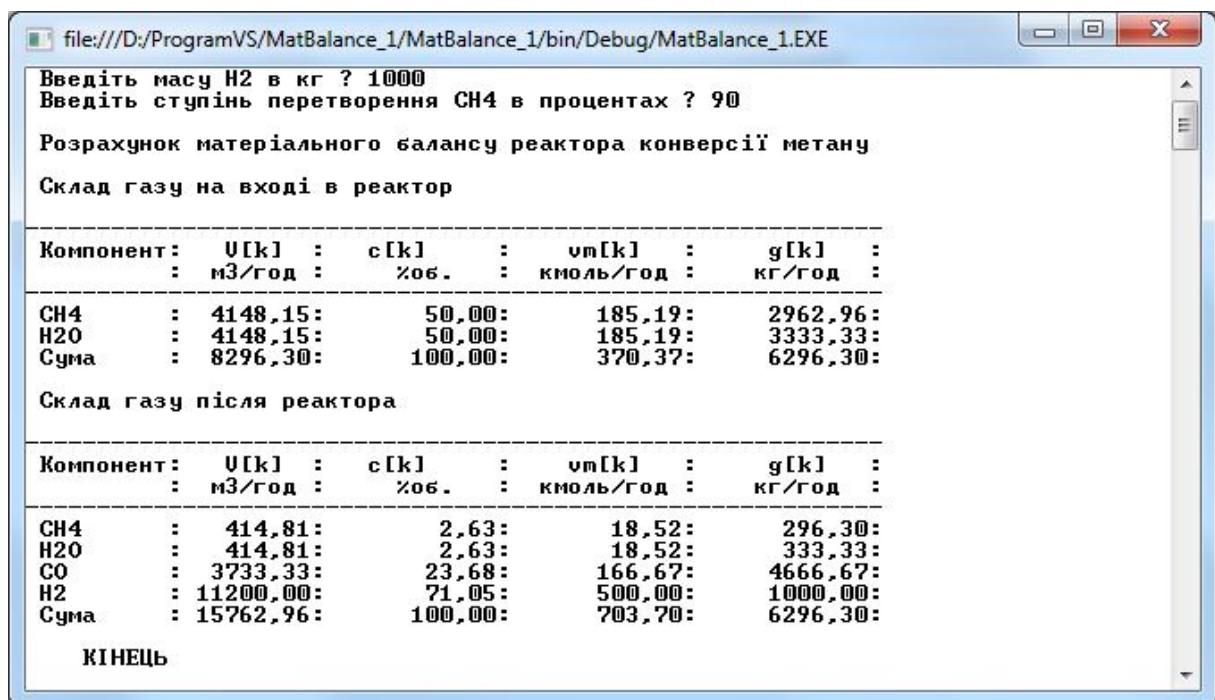


Рисунок 1.2 – Результати розв’язання задачі 1.1

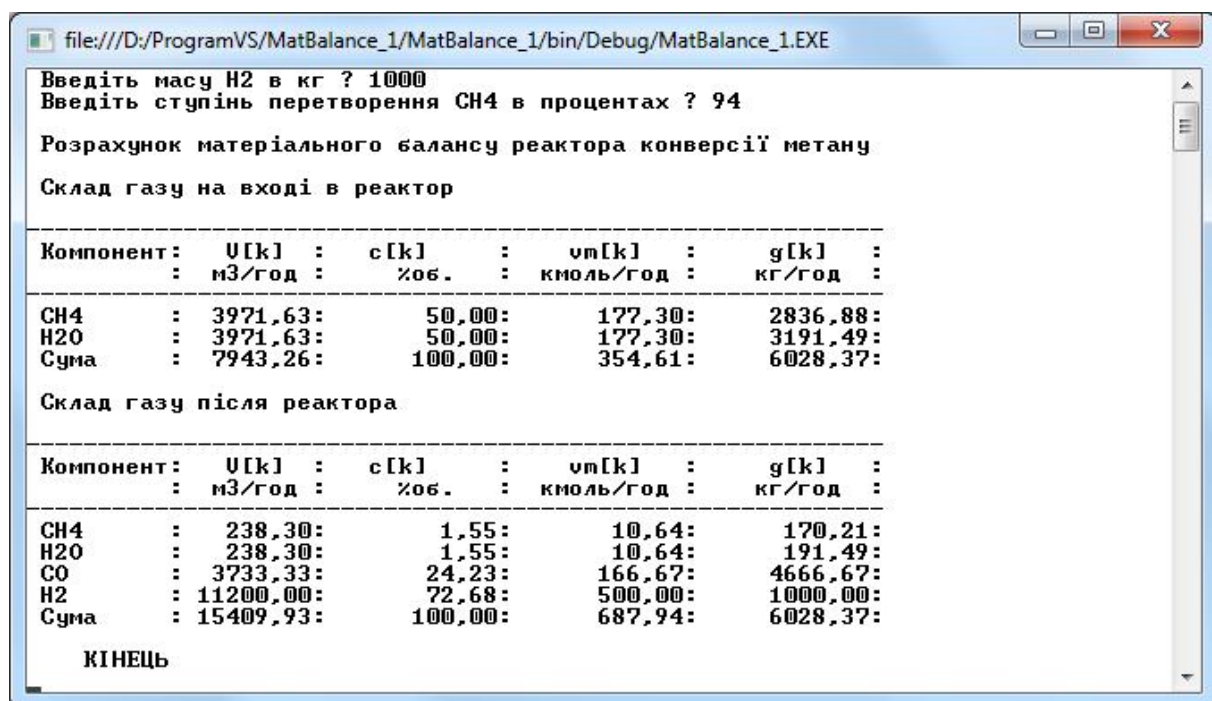


Рисунок 1.3 – Результати розв'язання задачі 1.1

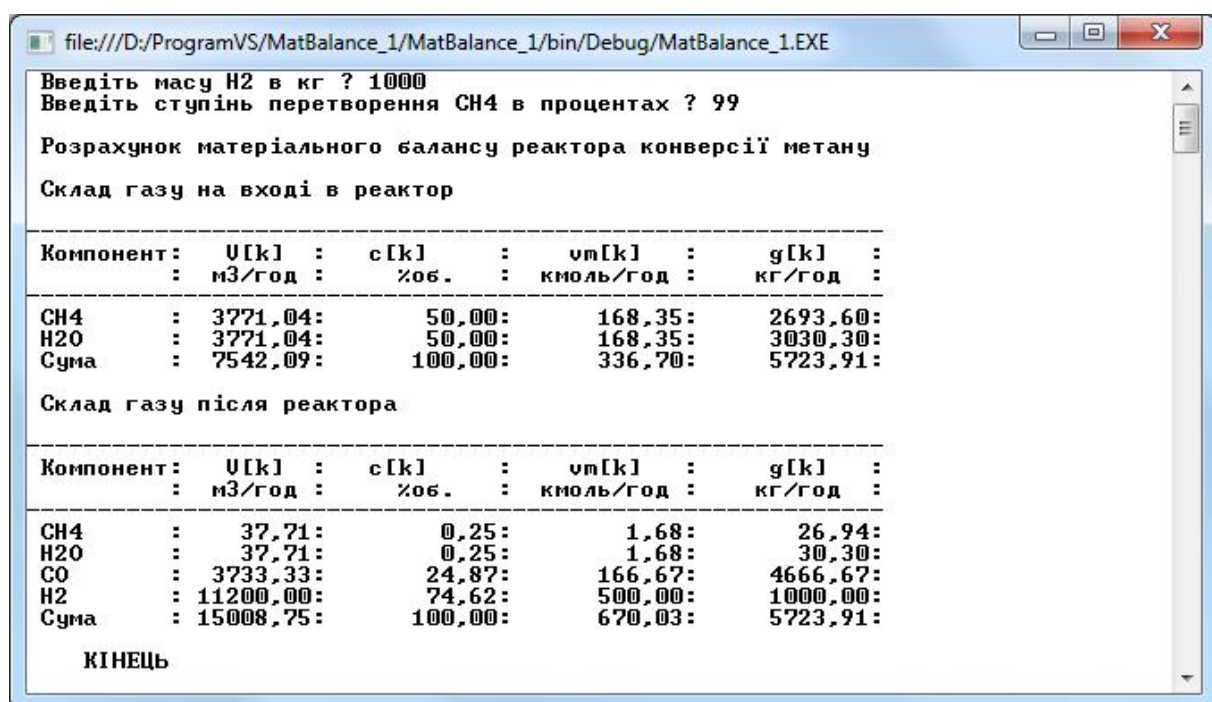


Рисунок 1.4 – Результати розв'язання задачі 1.1

file:///D:/ProgramVS/MatBalance_1/MatBalance_1/bin/Debug/MatBalance_1.EXE

Введіть масу H2 в кг ? 1000
Введіть ступінь перетворення CH4 в процентах ? 99,7

Розрахунок матеріального балансу реактора конверсії метану

Склад газу на вході в реактор

Компонент :	V[k] :	s[k] :	vm[k] :	g[k] :
:	м3/год :	%об. :	кмоль/год :	кг/год :
CH4 :	3744,57:	50,00:	167,17:	2674,69:
H2O :	3744,57:	50,00:	167,17:	3009,03:
Сума :	7489,13:	100,00:	334,34:	5683,72:

Склад газу після реактора

Компонент :	V[k] :	s[k] :	vm[k] :	g[k] :
:	м3/год :	%об. :	кмоль/год :	кг/год :
CH4 :	11,23:	0,08:	0,50:	8,02:
H2O :	11,23:	0,08:	0,50:	9,03:
CO :	3733,33:	24,96:	166,67:	4666,67:
H2 :	11200,00:	74,89:	500,00:	1000,00:
Сума :	14955,80:	100,00:	667,67:	5683,72:

КІНЕЦЬ

Рисунок 1.5 – Результати розв’язання задачі 1.1

Аналіз результатів розрахунку

Побудуємо графік залежності маси метану для отримання 1 т водню від ступеня перетворення α (рис. 1.6).

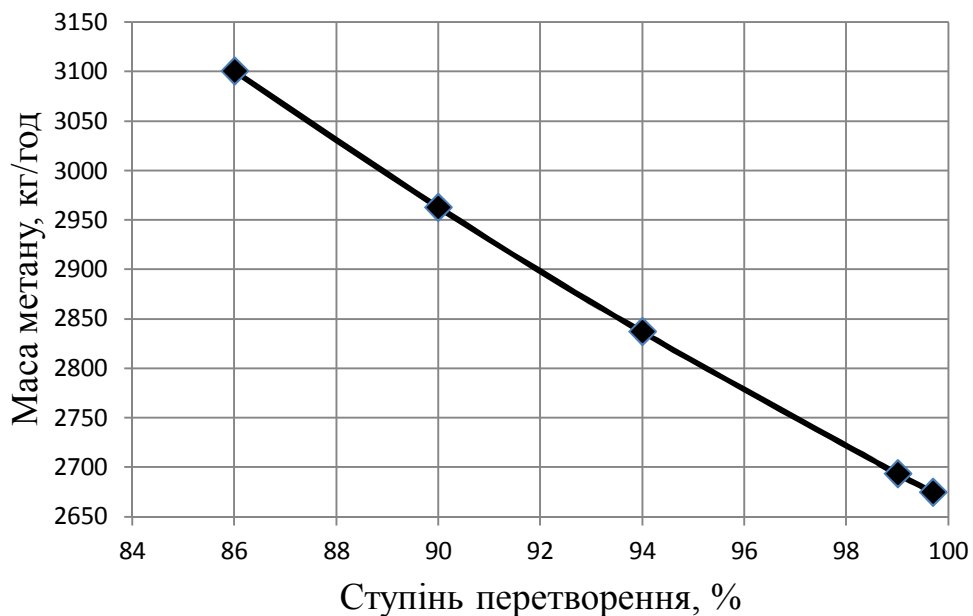


Рисунок 1.6 – Залежність маси метану від ступеня перетворення

Аналіз даних, наведених на рис. 1.6, показує, що кількість маси метану зменшується при збільшенні ступеня перетворення. Збільшення ступеня перетворення з 86 до 99,7 % зменшує кількість маси CH_4 на 13 %.

Висновок: проведено розрахунок матеріального балансу реакції конверсії метану згідно з законом збереження маси.

Розрахунки проведені правильно, оскільки маса сумішей до реакції дорівнює масі сумішей після реакції.

Наприклад, при $\alpha = 99,7 \%$ (рис. 1.1)

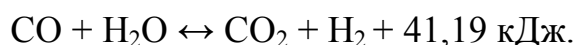
$$G^{\text{вх}} = 5683,72 \text{ кг/год дорівнює } G^{\text{вих}} = 5683,72 \text{ кг/год.}$$

Аналіз розрахунків показав залежність витрат реагентів та ступеня перетворення: зниження витрат реагентів, а саме CH_4 , відбувається з підвищенням ступеня перетворення.

Також проведено розрахунки реагентів та продуктів в об'ємних та масових концентраціях.

Задача 1.2. Розрахунок матеріального балансу реакції конверсії вуглецю (II) оксиду

Процес конверсії вуглецю (II) оксиду водяною парою перебігає за реакцією



Ця реакція широко використовується в промисловості як самостійний спосіб отримання водню при газифікації твердого палива або як друга стадія конверсії природного газу, через те що в результаті конверсії різними окислювачами отримують газову суміш, що складається в основному з водню і вуглецю (II) оксиду. Реакція конверсії вуглецю (II) оксиду є оборотною. Вона проходить з виділенням тепла без зміни числа газових молей. Для збільшення виходу водню реакцію необхідно здійснювати при низьких температурах з надлишком водяної пари, причому тиск не впливає на стан рівноваги.

Завдання

Розрахувати матеріальний баланс реакції:



Склад реакційної суміші до реакції:

$$V_{\text{см}} = 10000 \text{ м}^3/\text{год},$$

$$C(\text{CO}) = 2,4 \%, \quad C(\text{H}_2\text{O}) = 31,4 \%, \quad C(\text{CO}_2) = 10,3 \%,$$

$$C(\text{H}_2) = 41,4 \%, \quad C(\text{N}_2) = 14,5 \%.$$

Ступені перетворення CO та H₂O: $\alpha = 98, 90, 85, 80, 75 \%$.

У таблиці 1.4 наведено основні величини, які необхідні для розрахунку матеріального балансу реакції конверсії вуглецю (II) оксиду та їх позначення у програмі.

Таблиця 1.4 – Ідентифікатори до програми 1.2

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
$M(\text{CO})$	Мол. маса, кг/кмоль	m[0], m[5]
$M(\text{H}_2\text{O})$	Мол. маса, кг/кмоль	m[1], m[6]
$M(\text{N}_2)$	Мол. маса, кг/кмоль	m[2], m[7]
$M(\text{CO}_2)$	Мол. маса, кг/кмоль	m[3], m[8]
$M(\text{H}_2)$	Мол. маса, кг/кмоль	m[4], m[9]
CO	Позначення CO	P[0], P[5]
H ₂ O	Позначення H ₂ O	P[1], P[6]
N ₂	Позначення N ₂	P[2], P[7]
CO ₂	Позначення CO ₂	P[3], P[8]
H ₂	Позначення H ₂	P[4], P[9]
$G(\text{CO})$	Маса CO, кг	g[0], g[5]
$G(\text{H}_2\text{O})$	Маса H ₂ O, кг	g[1], g[6]
$G(\text{N}_2)$	Маса N ₂ , кг	g[2], g[7]
$G(\text{CO}_2)$	Маса CO ₂ , кг	g[3], g[8]
$G(\text{H}_2)$	Маса H ₂ , кг	g[4], g[9]
α	Ступінь перетворення	al

Закінчення табл. 1.4

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
V_m	Молярний об'єм, кмоль/год	$V_m(i)$
V	Об'єм газів, м ³	$V(i)$
W	Кількість газів до реакції, м ³	W
C_w	Об'єм газів після реакції, м ³	c_w
C	Концентрації газів у суміші, % об.	$C(i)$

Програма 1.2

```
using System;
```

```
namespace MatBalance_2
```

```
{
```

```
    class Program
```

```
    {
```

```
        static void Main(string[] args)
```

```
        {
```

```
            string[] p = new string[10] { " CO", " H2O", " N2",  
            " CO2", " H2", " CO", " H2O", " N2", " CO2", " H2" };
```

```
            double[] m = new double[10] { 28, 18, 28, 44, 2, 28, 18,  
                                            28, 44, 2 };
```

```
            double[] c = new double[10];
```

```
            double[] vm = new double[10];
```

```
            double[] V = new double[10];
```

```
            double[] g = new double[10];
```

```
            int n; int k; int inn; int kn; int kk;
```

```
            double al, W, cw;
```

```
            double s1, s2, s3, s4;
```

```
            Console.Write(" Введіть ступінь перетворення CO у  
частках одиниць ? ");
```

```
            al = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
```

```
            c[0] = 2.4;
```

```
            c[1] = 31.4;
```

```
            c[2] = 14.5;
```

```
            c[3] = 10.3;
```

```
            c[4] = 41.4;
```

```

W = 10000;
for (k = 0; k <= 4; k++)
{
    V[k] = (c[k] * W) / 100;
    vm[k] = V[k] / 22.4;
    g[k] = vm[k] * m[k];
}
V[5] = V[0] * (1 - a1);
V[6] = V[1] - V[0] * a1;
V[7] = V[2];
V[8] = V[3] + (V[0] * a1);
V[9] = V[4] + (V[0] * a1);
cw = V[5] + V[6] + V[7] + V[8] + V[9];
for (k = 5; k <= 9; k = k + 1)
{
    c[k] = (100 * V[k]) / cw;
    vm[k] = V[k] / 22.4;
    g[k] = vm[k] * m[k];
}
Console.WriteLine("\n Розрахунок матеріального балансу
реакції конверсії CO");
n = 1;
Console.WriteLine("\n Склад газу на вході в реактор \n");
inn = 0; kn = 0; kk = 4;
m2:
    Console.WriteLine("-----
-----");
    Console.WriteLine(" Компонент:   V[k]   :   c[k]   :
vm[k]      :   g[k]   : ");
    Console.WriteLine("                   : м3/год :   %об.   :
кмоль/год  :   кг/год : ");
    Console.WriteLine("-----
-----");
    s1 = 0; s2 = 0; s3 = 0; s4 = 0;
    for (k = kn; k <= kk; k = k + 1)
    {
        Console.Write(p[inn]);

```

```

        Console.WriteLine("\t :{0,9:F2}:    {1,9:F2}:
{2,9:F2}:    {3,9:F2}:", V[k], c[k], vm[k], g[k]);
        s1 = s1 + V[k]; s2 = s2 + c[k];
        s3 = s3 + vm[k]; s4 = s4 + g[k];
        inn = inn + 1;
    }
    Console.Write(" Сума");
    Console.WriteLine("\t :{0,9:F2}:    {1,9:F2}:
{2,9:F2}:    {3,9:F2}:", s1, s2, s3, s4);
    if (n == 2) goto m5;
    Console.WriteLine("\n Склад газу після реактора \n");
    kn = 5; kk = 9; inn = 5; n = n + 1; goto m2;
m5:
    Console.WriteLine("\n КІНЕЦЬ");
    Console.ReadLine();
}
}
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 1.7 – 1.11.

Введіть ступінь перетворення CO у частках одиниць ? 0,75

Розрахунок матеріального балансу реакції конверсії CO

Склад газу на вході в реактор

Компонент:	V[k] :	c[k] :	vm[k] :	g[k] :
:	м3/год :	%об. :	кмоль/год :	кг/год :
CO	240,00:	2,40:	10,71:	300,00:
H2O	3140,00:	31,40:	140,18:	2523,21:
N2	1450,00:	14,50:	64,73:	1812,50:
CO2	1030,00:	10,30:	45,98:	2023,21:
H2	4140,00:	41,40:	184,82:	369,64:
Сума	10000,00:	100,00:	446,43:	7028,57:

Склад газу після реактора

Компонент:	V[k] :	c[k] :	vm[k] :	g[k] :
:	м3/год :	%об. :	кмоль/год :	кг/год :
CO	60,00:	0,60:	2,68:	75,00:
H2O	2960,00:	29,60:	132,14:	2378,57:
N2	1450,00:	14,50:	64,73:	1812,50:
CO2	1210,00:	12,10:	54,02:	2376,79:
H2	4320,00:	43,20:	192,86:	385,71:
Сума	10000,00:	100,00:	446,43:	7028,57:

КІНЕЦЬ

Рисунок 1.7 – Результати розв’язання задачі 1.2

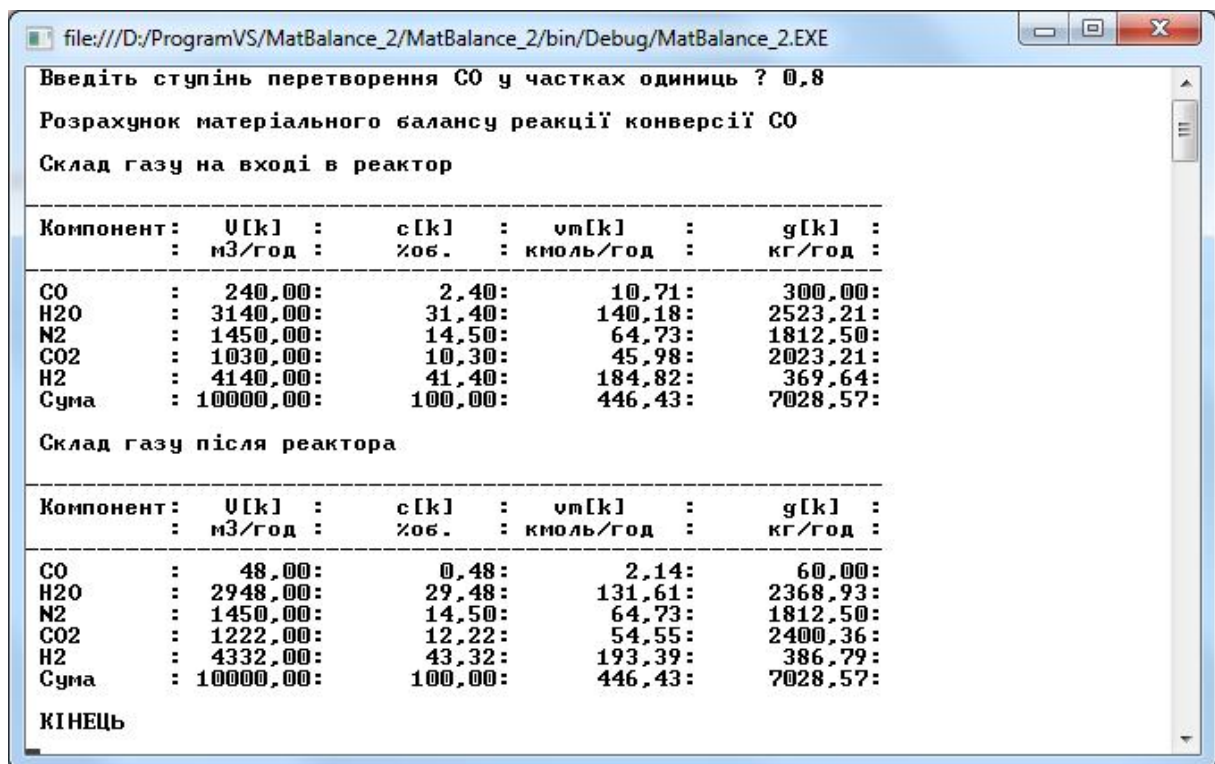


Рисунок 1.8 – Результати розв’язання задачі 1.2

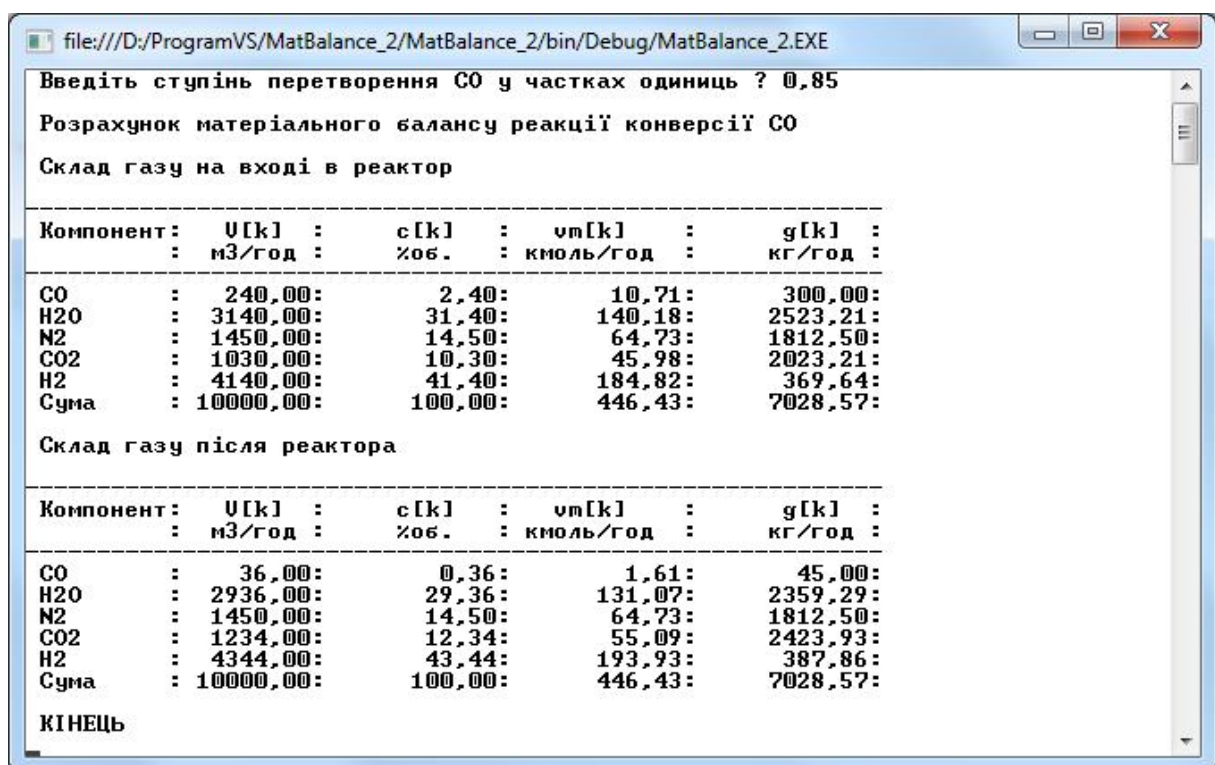


Рисунок 1.9 – Результати розв’язання задачі 1.2

file:///D:/ProgramVS/MatBalance_2/MatBalance_2/bin/Debug/MatBalance_2.EXE

Введіть ступінь перетворення CO у частках одиниць ? 0,90

Розрахунок матеріального балансу реакції конверсії CO

Склад газу на вході в реактор

Компонент:	V[k]	s[k]	vm[k]	g[k]
:	м3/год :	%об. :	кмоль/год :	кг/год :
CO	240,00:	2,40:	10,71:	300,00:
H2O	3140,00:	31,40:	140,18:	2523,21:
N2	1450,00:	14,50:	64,73:	1812,50:
CO2	1030,00:	10,30:	45,98:	2023,21:
H2	4140,00:	41,40:	184,82:	369,64:
Сума	10000,00:	100,00:	446,43:	7028,57:

Склад газу після реактора

Компонент:	V[k]	s[k]	vm[k]	g[k]
:	м3/год :	%об. :	кмоль/год :	кг/год :
CO	24,00:	0,24:	1,07:	30,00:
H2O	2924,00:	29,24:	130,54:	2349,64:
N2	1450,00:	14,50:	64,73:	1812,50:
CO2	1246,00:	12,46:	55,63:	2447,50:
H2	4356,00:	43,56:	194,46:	388,93:
Сума	10000,00:	100,00:	446,43:	7028,57:

КІНЕЦЬ

Рисунок 1.10 – Результати розв’язання задачі 1.2

file:///D:/ProgramVS/MatBalance_2/MatBalance_2/bin/Debug/MatBalance_2.EXE

Введіть ступінь перетворення CO у частках одиниць ? 0,98

Розрахунок матеріального балансу реакції конверсії CO

Склад газу на вході в реактор

Компонент:	V[k]	s[k]	vm[k]	g[k]
:	м3/год :	%об. :	кмоль/год :	кг/год :
CO	240,00:	2,40:	10,71:	300,00:
H2O	3140,00:	31,40:	140,18:	2523,21:
N2	1450,00:	14,50:	64,73:	1812,50:
CO2	1030,00:	10,30:	45,98:	2023,21:
H2	4140,00:	41,40:	184,82:	369,64:
Сума	10000,00:	100,00:	446,43:	7028,57:

Склад газу після реактора

Компонент:	V[k]	s[k]	vm[k]	g[k]
:	м3/год :	%об. :	кмоль/год :	кг/год :
CO	4,80:	0,05:	0,21:	6,00:
H2O	2904,80:	29,05:	129,68:	2334,21:
N2	1450,00:	14,50:	64,73:	1812,50:
CO2	1265,20:	12,65:	56,48:	2485,21:
H2	4375,20:	43,75:	195,32:	390,64:
Сума	10000,00:	100,00:	446,43:	7028,57:

КІНЕЦЬ

Рисунок 1.11 – Результати розв’язання задачі 1.2

Аналіз результатів розрахунку

Побудуємо графік залежності залишку СО після реакції від ступеня перетворення α (рис. 1.12).

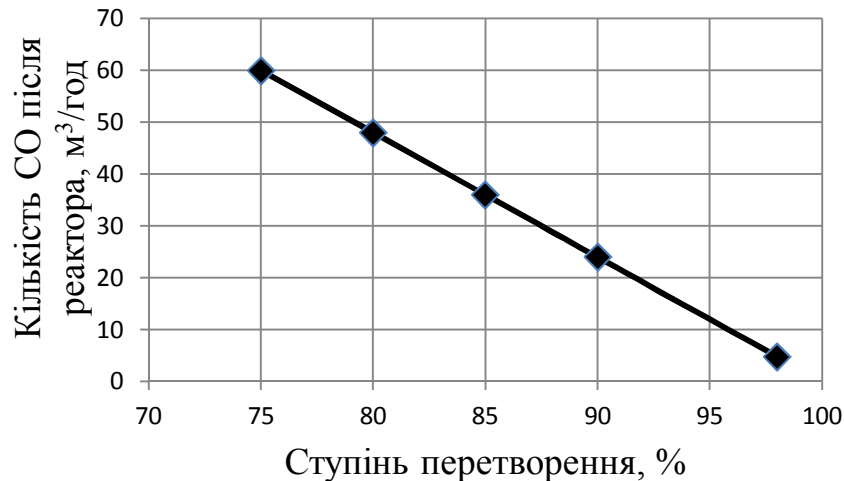


Рисунок 1.12 – Залежність залишку СО від ступеня перетворення

Аналіз даних, наведених на рис. 1.12, показує, що залишок СО після реакції залежить від ступеня перетворення. Збільшення ступеня перетворення з 75 % до 98 % зменшує залишок СО на 90 %.

Висновок: проведено розрахунок матеріального балансу реакції конверсії вуглецю (II) оксиду згідно із законом збереження маси. Розрахунки проведені правильно, оскільки маса сумішей до реакції дорівнює масі сумішей після реакції. Наприклад, при $\alpha = 98 \%$ $\sum G^{\text{вх}} = 7028,57$ кг/год дорівнює $\sum G^{\text{вих}} = 7028,57$ кг/год (рис. 1.7).

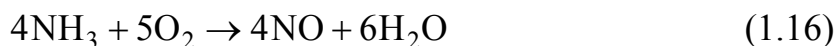
Аналіз розрахунків показав залежність витрат реагентів від ступеня перетворення: залишок СО після реакції зменшується зі збільшенням ступеня перетворення: при $\alpha = 75 \%$ – $V_{\text{CO}} = 60$ м³/год, а при $\alpha = 98 \%$ – $V_{\text{CO}} = 4,8$ м³/год.

Також проведено розрахунки реагентів та продуктів в об'ємних та масових концентраціях.

Задача 1.3. Розрахунок матеріального балансу технології нітратної кислоти.

У промисловості нітратну кислоту отримують із амоніаку, кисню і води, використовуючи такі хімічні перетворення:

1 стадія. Окиснення амоніаку



Реакція – складна, необоротна, екзотермічна, перебігає на платиновідному каталізаторі при 850 – 920 °С зі ступенем перетворення 94–98 %. Для реакції використовують кисень повітря.

2 стадія. Окиснення азоту (II) оксиду



Реакція – оборотна, екзотермічна, газофазна, перебігає при зниженні температури.

3 стадія – утворення нітратної кислоти



Реакція – гетерогенна, газорідинна, екзотермічна. Зниження температури підвищує ступінь перетворення NO_2 .

На рис. 1.13 наведено схему перетворень у технології HNO_3 .

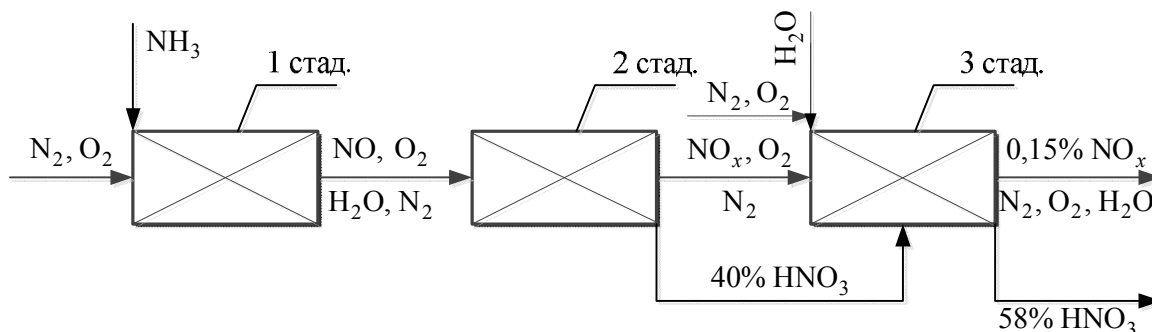


Рисунок 1.13 – Схема перетворень у технології нітратної кислоти

Завдання. Розрахувати матеріальний баланс технології HNO_3

$$G_{\text{HNO}_3} = 15000 \text{ кг}; \quad G_{\text{NH}_3} = 10,5 \%$$

$$\alpha_{\text{NO}} = 94 \%; \quad C_{\text{HNO}_3} = 58 \%$$

$$\alpha_{\text{абс}} = 99,5 \%$$

У таблиці 1.5 наведено основні величини, які необхідні для розрахунку матеріального балансу технології HNO_3 .

Таблиця 1.5 – Ідентифікатори до програми 1.3

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
G_{NH_3}	Продуктивність агрегату кг/год	АННО3
C_{NH_3}	Концентрація аміаку в абс % об	CNH3
$C_{\text{H}_2\text{O}}$	Зміст водяної пари в повітрі % об	C1H2O
α_{NH_3}	Ступінь конверсії аміаку ч.од.	YK[1]
$\alpha_{\text{абс.}}$	Ступінь абсорбції ч.од.	YK[2]
$\alpha_{\text{NO}}(3)$	Ступінь окислювання перед окислювачем ч.од.	YK[3]
$\alpha_{\text{NO}}(4)$	Ступінь окислювання після окислювача ч.од.	YK[4]
$\alpha_{\text{NO}}(8)$	Ступінь окислювання в холод-конденсаторі ч.од.	YK[8]
$\alpha_{\text{абс}}(5)$	Ступінь перетворення в холод-конденсаторі ч.од.	YK[5]
$\alpha_{\text{N}_2\text{O}}(6)$	Ступінь окислювання аміаку до N_2O ч.од.	YK[6]
$C_{\text{HNO}_3}(\text{х.к.})$	Концентрація після холод-конденсатора % об	YN
$P_{\text{H}_2\text{O}}$	Парціальний тиск водяної пари мм рт.ст.	PT
P	Тиск у системі ат	PA
C_{HNO_3}	Концентрація продукційної кислоти % мас	YL
C_{O_2}	Зміст надлишкового кисню у вихлопних газах % об	CO2
$\alpha_{\text{N}_2}(7)$	Ступінь відновлення в реакторі очищення ч.од.	YK[7]
NH_3/NO	Співвідношення NH_3/NO в реакторі очищення	ALF

Програма 1.3

```
using System;
using System.Collections.Generic;
using System.Linq;
using System.Text;
using System.Threading.Tasks;

namespace H1
{
    class Program
    {
        static int KN, KK;
        static string[] P = new string[60];
        static double[] V = new double[60];
        static double[] C = new double[60];
        static double[] M = new double[60];
        static double[] A = new double[60];
        static double S1, S2, S3, S4, N;

        static void ps(out bool PRIZN)
        {
            int k;
            Console.WriteLine("-----");
            Console.WriteLine("Компонент    м3/год    % ОБ");
            Console.WriteLine("-----");
            for (k = KN; k <= KK; k++)
            {
                Console.WriteLine();
                Console.Write("{0:F5}\t ", P[k]);
                Console.Write(" {0,10:F2} ", V[k]);
                Console.Write(" {0,10:F4} ", C[k]);
                Console.Write(" {0,10:F2} ", M[k]);
                Console.Write(" {0,10:F2} ", A[k]);
                S1 = S1 + V[k];
            }
        }
    }
}
```

```

        S2 = S2 + C[k];
        S3 = S3 + M[k];
        S4 = S4 + A[k];
    }
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine("-----");
    Console.WriteLine("-----");
    Console.Write(" Cyma \t");
    Console.WriteLine(" {0,10:F2} {1,10:F2} {2,10:F2}
{3,10:F2} ", S1, S2, S3, S4);
    Console.WriteLine("-----");
    Console.WriteLine("-----");
    if (N == 8)
    {
        PRIZN = true;
    }
    else
    {
        PRIZN = false;
    }
}

static void Main(string[] args)
{
    double[] YK = new double[9];
    double[] T = new double[60];
    double[] Y = new double[21];
    double AHN03, CNH3, C1H2O, YN, PT, PA, YL, CO2, ALF;
    double VB, VCB, W, AVB, V2H2O, V4H2O, V2O2, V4O2, ANH3;
    double V3N2, V3H2O, V3O2, X, XK, A1, AX, YO, CN2;
    double CH2O, X1, VDB, VBH2O, ABH2O, VB02, ABO2, VBN2;
    double AVN2, ADB, X2, YH2O, YLH2O, YDH2O, ADH2O, U;
    double CK;
    double M1;
    int k;
    bool PRIZN1;
    Console.Write("Продуктивність агрегату кг/год ? ");
    AHN03 = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());

```

```

Console.Write("Концентрація аміаку в ABC %0Б? ");
CNH3 = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.Write("Зміст водяної пари в повітрі %0Б? ");
C1H2O = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.Write("Ступінь конверсії аміаку Ч.О. ? ");
YK[1] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.Write("Ступінь абсорбції Ч.О. ? ");
YK[2] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.Write("Ступінь окислювання перед окислювачем Ч.О. ? ");
YK[3] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.Write("Ступінь окислювання після окислювача Ч.О. ? ");
YK[4] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.Write("Ступінь окислювання в холод-конденсаторі Ч.О. ? ");
YK[8] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.Write("Ступінь перетворення в холод-конденсаторі Ч.О. ? ");
YK[5] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.Write("Ступінь окислювання аміаку до N2O Ч.О. ? ");
YK[6] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.Write("Концентрація після холод-конденсатора %0Б? ");
YN = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.Write("Парціальний тиск водяної пари мм.рт.ст. ? ");
PT = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.Write("Тиск в системі ATM? ");
PA = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.Write("Концентрація продукційної кислоти % MAC? ");
YL = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.Write("Зміст надлишкового кисню у вихлопних газах %0Б? ");
CO2 = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.Write("Ступінь відновлення в реакторі очищення Ч.О. ? ");
YK[7] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.Write("Співвідношення NH3/NO в реакторі очищення? ");
ALF = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
T[1] = 17; T[2] = 18; T[7] = 18; T[13] = 18;
T[19] = 18; T[25] = 18; T[31] = 18; T[37] = 18;
T[42] = 30; T[47] = 17; T[52] = 32; T[3] = 32;
T[8] = 32; T[14] = 32; T[20] = 32; T[26] = 32;
T[32] = 32; T[38] = 32; T[43] = 44; T[48] = 46;
T[53] = 28; T[4] = 28; T[9] = 28; T[15] = 28;

```

```

T[21] = 28; T[27] = 28; T[33] = 28; T[39] = 28;
T[44] = 18; T[49] = 30; T[5] = 30; T[11] = 30;
T[17] = 30; T[23] = 30; T[29] = 30; T[35] = 30;
T[40] = 17; T[45] = 32; T[50] = 44; T[6] = 44;
T[12] = 44; T[18] = 44; T[24] = 44; T[30] = 44;
T[36] = 44; T[41] = 46; T[46] = 28; T[51] = 18;
T[10] = 46; T[16] = 46; T[22] = 46; T[28] = 46;
T[34] = 46;
ANH3 = 17 * AHNO3 / (63 * YK[1] * YK[2] * (1 - YK[6]));
V[1] = 22.4 * ANH3 / 17;
VB = V[1] * (100 - CNH3) / CNH3;
V[2] = VB * C1H2O / 100;
VCB = VB - V[2];
V[3] = 0.21 * VCB;
V[4] = 0.79 * VCB;
W = V[1] + V[2] + V[3] + V[4];
for ( k = 1; k <= 4; k++)
{
    C[k] = 100 * V[k] / W;
    M[k] = V[k] / 22.4;
    A[k] = M[k] * T[k];
}
AVB = A[2] + A[3] + A[4];
V[5] = V[1] * YK[1];
V[6] = 0.5 * YK[6] * V[1];
V2H2O = 1.5 * YK[1] * V[1];
V4H2O = 1.5 * YK[6] * V[1];
V2O2 = 1.25 * YK[1] * V[1];
V4O2 = YK[6] * V[1];
V3N2 = 0.5 * (1 - YK[1] - YK[6]) * V[1];
V3H2O = 1.5 * (1 - YK[1] - YK[6]) * V[1];
V3O2 = 0.75 * (1 - YK[1] - YK[6]) * V[1];
V[7] = V[2] + V2H2O + V3H2O + V4H2O;
V[8] = V[3] - (V2O2 + V3O2 + V4O2);
V[9] = V[4] + V3N2;
W = V[5] + V[6] + V[7] + V[8] + V[9];
for ( k = 5; k <= 9; k++)
{

```



```

        C[k] = 100 * V[k] / W;
        M[k] = V[k] / 22.4;
        A[k] = M[k] * T[k];
    }
    V[10] = V[5] * YK[3];
    V[11] = V[5] - V[10];
    V[12] = V[6];
    V[13] = V[7];
    V[14] = V[8] - (0.5 * V[5] * YK[3]);
    V[15] = V[9];
    W = V[10] + V[11] + V[12] + V[13] + V[14] + V[15];
    for ( k = 10; k <= 15; k++)
    {
        C[k] = 100 * V[k] / W;
        M[k] = V[k] / 22.4;
        A[k] = M[k] * T[k];
    }
    V[16] = (V[10] + V[11]) * YK[4];
    V[17] = V[10] + V[11] - V[16];
    V[18] = V[12];
    V[19] = V[13];
    V[21] = V[15];
    V[20] = V[14] - (0.5 * (YK[4] - YK[3]) * V[5]);
    W = V[16] + V[17] + V[18] + V[19] + V[20] + V[21];
    for ( k = 16; k <= 21; k++)
    {
        C[k] = 100 * V[k] / W;
        M[k] = V[k] / 22.4;
        A[k] = M[k] * T[k];
    }
    Y[1] = M[16] + M[17] * YK[8];
    Y[2] = Y[1] * YK[5];
    Y[3] = 0.5 * Y[2];
    X = 63 * Y[2] * (100 - YN) / (18 * YN);
    Y[4] = Y[3] + X;
    Y[5] = 0.25 * Y[2];
    Y[6] = Y[1] - Y[2];
    M[22] = Y[6] - M[17];

```

```

M[23] = M[17] * (1 - YK[8]);
M[24] = M[18];
M[25] = M[19] - Y[4];
M[26] = M[20] - Y[5] - M[17] * YK[8] * 0.5;
M[27] = M[21];
W = 0;
for ( k = 22; k <= 27; k++)
{
    V[k] = 22.4 * M[k];
    A[k] = M[k] * T[k];
    W = W + V[k];
}
for ( k = 22; k <= 27; k++)
{
    C[k] = 100 * V[k] / W;
}
XK = Y[2] + X;
A1 = 63 * Y[2];
AX = 18 * X;
Y0 = M[16] + M[17] * YK[8] + M[23] * 0.95;
Y[7] = YK[2] * Y0;
Y[8] = Y0 - Y[7];
Y[9] = Y[7] * 0.75;
Y[10] = Y[9] - M[20];
Y[11] = 0.79 * Y[10] / 0.21;
CN2 = 0.79 * CO2 / 0.21;
CH20 = 100 * PT / (760 * PA);
X1 = (Y[8] + Y[11] + M[27]) / (1 - 0.01 * (CO2 + CH20 + CN2));
Y[12] = X1 * CO2 / 100;
Y[13] = X1 * CN2 / 100;
Y[14] = Y[10] + Y[12];
Y[15] = Y[13];
Y[16] = Y[14] + Y[15];
VDB = 22.4 * Y[16];
VBH20 = VDB * C1H20 / 100;
ABH20 = VBH20 * 18 / 22.4;
VBO2 = (VDB - VBH20) * 0.21;

```

```

ABO2 = VBO2 * 32 / 22.4;
VBN2 = VDB - (VBH2O + VBO2);
AVN2 = VBN2 * 28 / 22.4;
ADB = ABH2O + ABO2 + AVN2;
V[28] = V[22];
V[29] = V[23] * (1 - 0.95);
V[30] = V[24];
V[31] = V[25] + VBH2O;
V[32] = V[26] + VBO2;
V[33] = V[27] + VBN2;
W = V[24] + V[25] + V[26] + V[27] + V[28];
for ( k = 28; k <= 33; k++)
{
    C[k] = 100 * V[k] / W;
    M[k] = V[k] / 22.4;
    A[k] = M[k] * T[k];
}
M[34] = Y[8];
M[35] = M[29];
M[36] = M[30];
M[37] = X1 * CH2O / 100;
M[38] = Y[12];
M[39] = M[21] + Y[13];
W = 0;
for ( k = 34; k <= 39; k++)
{
    V[k] = M[k] * 22.4;
    W = W + V[k];
}
for ( k = 34; k <= 39; k++)
{
    C[k] = 100 * V[k] / W;
    A[k] = M[k] * T[k];
}
Y[17] = (4.0 / 6.0) * M[35] + (4.0 / 3.0) * M[34];
M[40] = ALF * Y[17];
M[41] = M[34];
M[42] = M[35];

```

```

M[43] = M[36];
M[44] = M[37];
M[45] = M[38];
M[46] = M[39];
W = 0;
for ( k = 40; k <= 46; k++)
{
    V[k] = M[k] * 22.4;
    W = W + V[k];
}
for ( k = 40; k <= 46; k++)
{
    C[k] = 100 * V[k] / W;
    A[k] = M[k] * T[k];
}
Y[18] = M[40] * (1 - YK[7]);
Y[19] = M[42] + 2 * M[41] + ((6.0 / 4.0) * Y[18] * 0.99);
Y[20] = ((5.0 / 6.0) * M[42] + (3.5 / 3.0) * M[41]) *
YK[7] + 0.5 * Y[18] * 0.99;
M[47] = Y[18] * (1 - 0.99);
M[48] = M[41] * (1 - YK[7]);
M[49] = M[42] * (1 - YK[7]);
M[50] = M[43];
M[51] = M[44] + Y[19];
M[52] = M[45] - (3.0 / 4.0) * Y[18] * 0.99;
M[53] = M[46] + Y[20];
W = 0;
for ( k = 47; k <= 53; k++)
{
    V[k] = M[k] * 22.4;
    W = W + V[k];
}
for ( k = 47; k <= 53; k++)
{
    C[k] = 100 * V[k] / W;
    A[k] = M[k] * T[k];
}
X2 = W;

```

```

YH20 = 0.5 * Y[7];
YLH20 = 63 * (100 - YL) * Y[7] / (18 * YL);
YDH20 = YLH20 + M[37] - M[31] - AX / 18;
ADH20 = 18 * YDH20;
U = M[39] + M[38] + M[37] + M[36] + M[35] + M[34];
CK = ((Y[7] * 63) / (Y[7] * 63 + YLH20 * 18)) * 100;
P[1] = " NH3"; P[2] = " H2O"; P[3] = " O2";
P[4] = " N2"; P[5] = " NO"; P[6] = " N2O";
P[7] = P[2]; P[8] = P[3]; P[9] = P[4]; P[10] = " NO2";
P[11] = P[5]; P[12] = P[6]; P[13] = P[7];
P[14] = P[8]; P[15] = P[9]; P[16] = P[10];
P[17] = P[11]; P[18] = P[12]; P[19] = P[13];
P[20] = P[8]; P[21] = P[9]; P[22] = P[10];
P[23] = P[11]; P[24] = P[12]; P[25] = P[13];
P[26] = P[14]; P[27] = P[15]; P[28] = P[16];
P[29] = P[11]; P[30] = P[12]; P[31] = P[13];
P[32] = P[14]; P[33] = P[15]; P[34] = P[16];
P[35] = P[11]; P[36] = P[12]; P[37] = P[13];
P[38] = P[14]; P[39] = P[15]; P[40] = P[1];
P[41] = P[34]; P[42] = P[35]; P[43] = P[36];
P[44] = P[37]; P[45] = P[38]; P[46] = P[39];
P[47] = P[40]; P[48] = P[41]; P[49] = P[42];
P[50] = P[43]; P[51] = P[44]; P[52] = P[45];
P[53] = P[46];
Console.WriteLine();
Console.WriteLine(" Розрахунок матеріальних потоків
виробництва азотної кислоти ");
Console.WriteLine();
Console.WriteLine("-----
-----");
N = 1;
Console.WriteLine(" Склад газу перед контактним апаратом ");
KN = 1;
M1 = 1;
KK = 4;
S1 = 0; S2 = 0; S3 = 0; S4 = 0;
ps(out PRIZN1);
if (PRIZN1 == true)

```

```

    {
        goto m5;
    }
    Console.WriteLine();
Console.WriteLine(" Склад газу після контактного апарата ");
    KN = 5;
    KK = 9;
    N = N + 1;
    S1 = 0; S2 = 0; S3 = 0; S4 = 0;
    ps(out PRIZN1);
    if (PRIZN1 == true)
    {
        goto m5;
    }
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine(" Склад нітрозного газу після котла
утилізатора ");
    KN = 10;
    KK = 15;
    N = N + 1;
    S1 = 0; S2 = 0; S3 = 0; S4 = 0;
    ps(out PRIZN1);
    if (PRIZN1 == true)
    {
        goto m5;
    }
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine("\n\n");
    Console.WriteLine(" Склад нітрозного газу після
окислювача ");
    KN = 16;
    KK = 21;
    N = N + 1;
    S1 = 0; S2 = 0; S3 = 0; S4 = 0;
    ps(out PRIZN1);
    if (PRIZN1 == true)
    {

```

```

        goto m5;
    }
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine(" Склад нітрозного газу після
холодильника-конденсатора ");
    KN = 22;
    KK = 27;
    N = N + 1;
    S1 = 0; S2 = 0; S3 = 0; S4 = 0;
    ps(out PRIZN1);
    if (PRIZN1 == true)
    {
        goto m5;
    }
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine(" Склад вихлопного газу після колони ");
    KN = 34;
    KK = 39;
    N = N + 1;
    S1 = 0; S2 = 0; S3 = 0; S4 = 0;
    ps(out PRIZN1);
    if (PRIZN1 == true)
    {
        goto m5;
    }
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine(" Склад газу на вході в реактор
очищення ");
    KN = 40;
    KK = 46;
    N = N + 1;
    S1 = 0; S2 = 0; S3 = 0; S4 = 0;
    ps(out PRIZN1);
    if (PRIZN1 == true)
    {

```

```

        goto m5;
    }
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine("\n\n");
    Console.WriteLine(" Склад газу на виході з реактора
очищення ");
    KN = 47;
    KK = 53;
    N = N + 1;
    S1 = 0; S2 = 0; S3 = 0; S4 = 0;
    ps(out PRIZN1);
    if (PRIZN1 == true)
    {
        goto m5;
    }
    Console.WriteLine();
    m5:
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine(" Склад конденсату після холодильника-
конденсатора ");
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine("-----
-----");
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine(" N % HNO3    {0,9:F2}    кмоль/год ", XK);
    Console.WriteLine(" 100 % HNO3 {0,9:F2}    кг/год ", A1);
    Console.WriteLine(" H2O          {0,9:F2}    кг/год ", AX);
    Console.WriteLine(" Сума          {0,9:F2}    кг/год ", A1 + AX);
    Console.WriteLine("-----
-----");
    Console.WriteLine(" Загальна кількість вихлопних газів
{0:F2} кмоль/год   {1:F2} м3/год ", U, X2);
    Console.WriteLine("\n");
    Console.WriteLine(" Загальна кількість азотної кислоти ");
    Console.WriteLine("-----
-----");
    Console.WriteLine(" 100 % HNO3    {0,8:F2} кмоль/год
{1:F2} кг/год ", Y[7], Y[7] * 63);

```



```

        Console.WriteLine(" H2O                {0,8:F2} кмоль/год
{1:F2} кг/год ", YLH20, YLH20 * 18);
        Console.WriteLine(" Сума                {0,8:F2} кмоль/год
{1:F2} кг/год ", Y[7] + YLH20, (Y[7] * 63) + (YLH20 * 18));
        Console.WriteLine("-----
-----");
        Console.WriteLine();
        Console.WriteLine(" Кількість води, що подається в
колону {0:F2} кмоль/год {1:F2} кг/год ", YDH20, ADH20);
        Console.WriteLine();
        Console.WriteLine(" Подається повітря в контактний
апарат {0:F2} м3/год {1:F2} кг/год ", VB, AVB);
        Console.WriteLine();
        Console.WriteLine(" Подається додаткове повітря в
абсорбційну колону {0:F2} м3/год \n {1:F2} кг/год ", VDB, ADB);
        Console.WriteLine();
        Console.WriteLine(" Концентрація отриманої кислоти
{0:F2} %MAC ", CK);
        Console.WriteLine("\n");
        Console.WriteLine(" Матеріальний баланс за водою в
абсорбційній колоні ");
        Console.WriteLine("-----
-----");
        Console.WriteLine("
Надходження                Витрати                ");
        Console.WriteLine();
        Console.WriteLine("-----
-----");
        double RE = 0;
        Console.WriteLine(" Повітря                {0:F2}
кг/год {1:F2} кг/год ", A[31], A[37]);
        Console.WriteLine(" З кислотою холодильника                {0:F2}
кг/год {1:F2} кг/год ", AX, RE);
        Console.WriteLine(" Додатково подається                {0:F2}
кг/год {1:F2} кг/год ", ADH20, RE);
        Console.WriteLine(" З товарною кислотою                {0:F2}
кг/год {1:F2} кг/год ", RE, YLH20 * 18);

```

```

        Console.WriteLine(" Сума                                {0:F2}
кг/год      {1:F2} кг/год ", A[31]+AX+ADH2O+RE,
A[37]+RE+RE+YLN2O*18);
        Console.WriteLine();
        Console.WriteLine("-----");
        Console.WriteLine("-----");
        Console.WriteLine("\n\n");
        Console.WriteLine(" Матеріальний баланс за кислотою в
абсорбційній колоні ");
        Console.WriteLine();
        Console.WriteLine("-----");
        Console.WriteLine("-----");
        Console.WriteLine("
Надходження              Витрати              ");
        Console.WriteLine();
        Console.WriteLine("-----");
        Console.WriteLine("-----");
        Console.WriteLine(" З холодильника                                {0:F2}
кг/год      {1:F2} кг/год ", A1, RE);
        Console.WriteLine(" Утворюється в колоні                                {0:F2}
кг/год      {1:F2} кг/год ", Y[7] * 63 - A1, RE);
        Console.WriteLine(" З товарною кислотою                                {0:F2}
кг/год      {1:F2} кг/год ", RE, Y[7] * 63);
        Console.WriteLine(" Сума                                {0:F2}
кг/год      {1:F2} кг/год ", A1+Y[7]*63-A1+RE, RE+RE+Y[7]*63);
        Console.WriteLine("-----");
        Console.WriteLine("-----");
        Console.ReadLine();
    }
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 1.14 –1.16.

file:///D:/ProgramVS/H1/H1/bin/Debug/H1.EXE				
Продуктивність агрегату кг/год ? 13300 Концентрація аміаку в ас % об ? 10,04 Зміст водяної пари в повітрі % об ? 0,540 Ступінь конверсії аміаку ч.од. ? 0,936 Ступінь абсорбції ч.од. ? 0,994 Ступінь окислювання перед окислювачем ч.од. ? 0,400 Ступінь окислювання після окислювача ч.од. ? 0,840 Ступінь окислювання в холод-конденсаторі ч.од. ? 0,360 Ступінь перетворення в холод-конденсаторі ч.од. ? 0,250 Ступінь окислювання аміаку до N2O ч.од. ? 0,006 Концентрація після холод-конденсатора % об ? 41,00 Парціальний тиск водяної пари мм.рт.ст. ? 31,50 Тиск в системі ат ? 6,50 Концентрація продукційної кислоти % мас ? 59,03 Зміст надлишкового кисню у вихлопних газах % об ? 2,90 Ступінь відновлення в реакторі очищення ч.од. ? 0,950 Співвідношення NH3/NO в реакторі очищення? 1,10				
Розрахунок матеріальних потоків виробництва азотної кислоти				
Склад газу перед контактним апаратом				
Компонент	м3/год	% об	кмоль/год	кг/год
NH3	5113,41	10,0400	228,28	3880,71
H2O	247,41	0,4858	11,05	198,81
O2	9569,60	18,7896	427,21	13670,86
N2	35999,94	70,6846	1607,14	44999,92
Сума	50930,36	100,00	2273,68	62750,31
Склад газу після контактного апарата				
Компонент	м3/год	% об	кмоль/год	кг/год
NO	4786,15	9,1687	213,67	6410,02
N2O	15,34	0,0294	0,68	30,13
H2O	7917,52	15,1674	353,46	6362,30
O2	3333,80	6,3865	148,83	4762,57
N2	36148,23	69,2481	1613,76	45185,29
Сума	52201,05	100,00	2330,40	62750,31
Склад нітрозного газу після котла утилізатора				
Компонент	м3/год	% об	кмоль/год	кг/год
NO2	1914,46	3,7360	85,47	3931,48
NO	2871,69	5,6040	128,20	3846,01
N2O	15,34	0,0299	0,68	30,13
H2O	7917,52	15,4507	353,46	6362,30
O2	2376,57	4,6378	106,10	3395,10
N2	36148,23	70,5416	1613,76	45185,29
Сума	51243,82	100,00	2287,67	62750,31

Рисунок 1.14 – Результати розв’язання задачі 1.3

file:///D:/ProgramVS/H1/H1/bin/Debug/H1.EXE				
Склад нітрозного газу після окислювача				
Компонент	м3/год	% об	кмоль/год	кг/год
N02	4020,37	8,0102	179,48	8256,11
N0	765,78	1,5257	34,19	1025,60
N2O	15,34	0,0306	0,68	30,13
H2O	7917,52	15,7748	353,46	6362,30
O2	1323,62	2,6372	59,09	1890,88
N2	36148,23	72,0215	1613,76	45185,29
Сума	50190,86	100,00	2240,66	62750,31
Склад нітрозного газу після холодильника-конденсатора				
Компонент	м3/год	% об	кмоль/год	кг/год
N02	2456,25	5,8484	109,65	5044,09
N0	490,10	1,1670	21,88	656,39
N2O	15,34	0,0365	0,68	30,13
H2O	1971,16	4,6934	88,00	1583,97
O2	917,28	2,1841	40,95	1310,39
N2	36148,23	86,0706	1613,76	45185,29
Сума	41998,36	100,00	1874,93	53810,26
Склад вихлопного газу після колони				
Компонент	м3/год	% об	кмоль/год	кг/год
N02	28,57	0,0653	1,28	58,67
N0	24,51	0,0560	1,09	32,82
N2O	15,34	0,0351	0,68	30,13
H2O	332,06	0,7592	14,82	266,83
O2	1510,17	3,4526	67,42	2157,39
N2	41829,35	95,6318	1867,38	52286,68
Сума	43739,99	100,00	1952,68	54832,52
Склад газу на вході в реактор очищення				
Компонент	м3/год	% об	кмоль/год	кг/год
NH3	59,87	0,1367	2,67	45,44
N02	28,57	0,0652	1,28	58,67
N0	24,51	0,0559	1,09	32,82
N2O	15,34	0,0350	0,68	30,13
H2O	332,06	0,7581	14,82	266,83
O2	1510,17	3,4479	67,42	2157,39
N2	41829,35	95,5011	1867,38	52286,68
Сума	43799,86	100,00	1955,35	54877,96

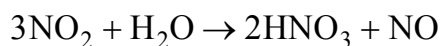
Рисунок 1.15 – Результати розв'язання задачі 1.3 (продовження)

file:///D:/ProgramVS/H1/H1/bin/Debug/H1.EXE				
Склад газу на виході з реактора очищення				
Компонент	м3/год	% об	кмоль/год	кг/год
NH3	0,03	0,0001	0,00	0,02
N02	1,43	0,0033	0,06	2,93
N0	1,23	0,0028	0,05	1,64
N20	15,34	0,0350	0,68	30,13
H20	418,15	0,9541	18,67	336,01
O2	1507,95	3,4408	67,32	2154,21
N2	41881,89	95,5640	1869,73	52352,37
Сума	43826,01	100,00	1956,52	54877,32
Склад конденсату після холодильника-конденсатора				
N % HNO3	289,44	кмоль/год		
100 % HNO3	3020,66	кг/год		
H20	4346,80	кг/год		
Сума	7367,46	кг/год		
Загальна кількість вихлопних газів 1952,68 кмоль/год 43826,01 м3/год				
Загальна кількість азотної кислоти				
100 % HNO3	211,30	кмоль/год	13311,77	кг/год
H20	513,28	кмоль/год	9239,09	кг/год
Сума	724,58	кмоль/год	22550,86	кг/год
Кількість води, що подається в колону 196,35 кмоль/год 3534,28 кг/год				
Подається повітря в контактний апарат 45816,96 м3/год 58869,60 кг/год				
Подається додаткове повітря в абсорбційну колону 9417,48 м3/год 12100,39 кг/год				
Концентрація отриманої кислоти 59,03 % мас				
Матеріальний баланс за водою в абсорбційній колоні				
	Надходження		Витрати	
Повітря	1624,84	кг/год	266,83	кг/год
3 кислотою холодильника	4346,80	кг/год	0,00	кг/год
Додатково подається	3534,28	кг/год	0,00	кг/год
3 товарною кислотою	0,00	кг/год	9239,09	кг/год
Сума	9505,92	кг/год	9505,92	кг/год
Матеріальний баланс за кислотою в абсорбційній колоні				
	Надходження		Витрати	
3 холодильника	3020,66	кг/год	0,00	кг/год
Утворюється в колоні	10291,12	кг/год	0,00	кг/год
3 товарною кислотою	0,00	кг/год	13311,77	кг/год
Сума	13311,77	кг/год	13311,77	кг/год

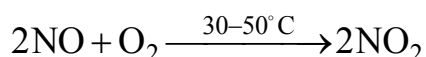
Рисунок 1.16 – Результати розв'язання задачі 1.3 (продовження)

1.1.3. Завдання для самостійної роботи

1. Нітратну кислоту отримують за реакцією:

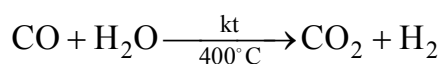


Азот (IV) оксид (NO_2) отримують окисненням азоту (II) оксиду за реакцією:



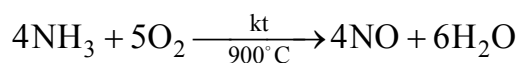
Розрахувати склад реакційної суміші. Продуктивність за NO_2
 $G_{\text{NO}_2} = 5000$ кг/год; ступінь перетворення $\alpha_{\text{NO}} = 84,0$ %.

2. Водень отримують із води відновленням вуглецем (М) оксиду



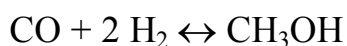
Розрахувати склад реакційної суміші. Продуктивність за воднем
 $G_{\text{H}_2} = 3000$ кг/год; ступінь конверсії CO $\alpha_{\text{CO}} = 98,0$ %.

3. Для виробництва нітратної кислоти потрібен азот (II) оксид, який отримують за реакцією:



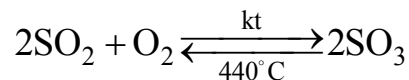
Розрахувати склад реакційної суміші. Продуктивність за NO
 $G_{\text{NO}} = 850$ кг/хв.; ступінь конверсії аміаку $\alpha_{\text{NO}} = 96,0$ %.

4. Метанол отримують із синтез-газу ($\text{CO} + 2 \text{H}_2$) каталітичним гідруванням:



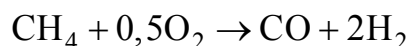
Розрахувати склад реакційної суміші. Продуктивність за метанолом
 $G_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1000$ кг/год., ступінь перетворення $\alpha_{\text{CO}} = 2,8$ %.

5. Триоксид сірки отримують за реакцією:



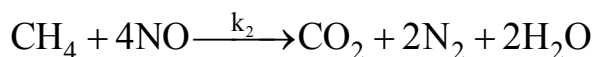
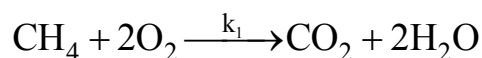
Розрахувати склад компонентів реакції, якщо продуктивність за SO_3 $G_{\text{SO}_3} = 4000$ кг/год. Ступінь окиснення $\alpha_{\text{SO}_2} = 0,986$ д. од.

6. Водень отримують з вуглеводневих газів неповним окисненням за реакцією:



Розрахувати склад реакційної суміші, якщо продуктивність за воднем $G_{\text{H}_2} = 1000$ кг/год. Ступінь конверсії метану $\alpha_{\text{CH}_4} = 99,5$ %.

7. У технології нітратної кислоти очищення від NO_x здійснюється методом відновлення природним газом і відбувається за двома реакціями:

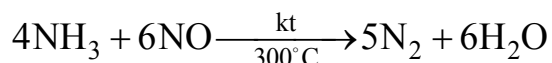


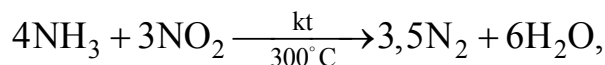
Перша реакція проводиться для випалювання кисню та створення відновлюваного середовища, друга – безпосередньо для очищення від NO_x .

Розрахувати склад реакційної суміші, якщо склад викидних газів такий: $C_{\text{NO}} = 0,2$ %; $C_{\text{O}_2} = 3,0$ %; $C_{\text{N}_2} \sim 96,8$.

Об'єм газів: $V_{\text{сум}} = 40000$ м³/год.

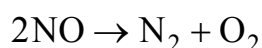
8. У технології нітратної кислоти очищення від NO_x здійснюється методом селективного відновлення аміаком у присутності кисню і відбувається за двома реакціями:





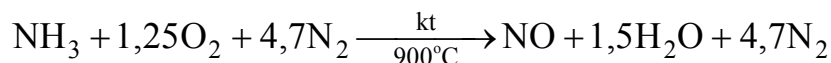
Розрахувати склад реакційної суміші, якщо склад викидних газів такий: $C_{\text{NO}} = 0,16 \%$; $C_{\text{NO}_2} = 0,04 \%$; $C_{\text{O}_2} = 3,0 \%$; $C_{\text{N}_2} \sim 96,8$. Об'єм газів: $V_{\text{сум}} = 40000 \text{ м}^3/\text{год}$. Відношення в початковому газі $\text{NO}:\text{NO}_2 = 4:1$.

9. Очищення газів від NO для різних хімічних виробництв здійснюється методом каталітичного розкладення за реакцією:



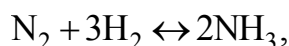
Розрахувати склад реакційної суміші, якщо склад викидних газів такий: $C_{\text{NO}} = 0,2 \%$; $C_{\text{O}_2} = 3,0 \%$; $C_{\text{N}_2} \sim 96,8$. Об'єм газів: $V_{\text{сум}} = 1000 \text{ м}^3/\text{год}$. Ступінь розкладення $\alpha_{\text{NO}} = 80,0 \%$.

11. Для виробництва нітратної кислоти потрібен азот (II) оксид, який отримують за реакцією:



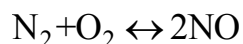
Розрахувати склад реакційної суміші, якщо $C_{\text{NH}_3} = 10,5 \%$, решта – повітря. Продуктивність за NO: $G_{\text{NO}} = 5000 \text{ кг/год}$. Ступінь конверсії аміаку: $\alpha_{\text{NO}} = 96 \%$.

12. Промисловий синтез аміаку здійснюють за реакцією:



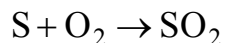
Розрахувати склад реакційної суміші. Продуктивність за аміаком: $G_{\text{NH}_3} = 5000 \text{ кг/год}$. Ступінь перетворення за один прохід $\alpha_{\text{NH}_3} = 18,0 \%$, $C_{\text{CO}} = 0,5 \%$; $P = 10 \text{ Мпа}$.

13. Розрахувати матеріальний баланс високотемпературної фіксації азоту повітря:



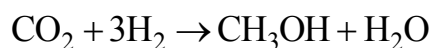
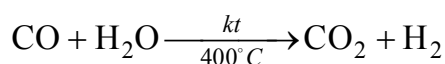
Визначити склад реакційної суміші синтезу NO із повітря. Продуктивність за NO: $G_{\text{NO}} = 1000$ кг/год. Ступінь перетворення $\alpha_{\text{N}_2} = 10,0$ %, температура $T = 2500$ К.

14. Розрахувати матеріальний баланс реакції окиснення сірки:



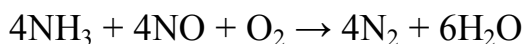
Розрахувати склад реакційної суміші, якщо продуктивність за SO_2 : $G_{\text{SO}_2} = 1000$ кг/год. Концентрація сірки $C_{\text{S}} = 15$ %, решта – повітря. Ступінь перетворення $\alpha_{\text{S}} = 99,8$ %. Температура $T = 1103$ К, тиск – $P = 1$ ат.

15. Метанол отримують за паралельно-послідовною схемою із синтезу газу:



Розрахувати склад реакційної суміші. Продуктивність за метанолом: $G_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1000$ кг/год. Ступінь перетворення за один прохід $\alpha_{\text{CO}_2} = 3,0$ %.

16. Очистка викідних газів від NO здійснюється за реакцією:



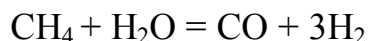
Визначити склад реакційної суміші.

Склад газової суміші на вході в реактор, м³/год

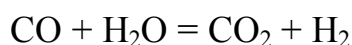
	м ³ /год	%	
NH ₃ –	36,65	0,08	$\alpha = 98$ %
NO –	50,69	0,11	$T = 570$ К
O ₂ –	1106,1	2,4	
N ₂ –	44395,8	96,25	
H ₂ O –	534,61	1,16	
Σ	46123,83	100	

17. Розрахувати матеріальний баланс виробництва азотно-водневої суміші із співвідношенням азоту водню як 1:3,1.

В установку конверсії метану водяною парою надходить 20000 м³/год CH₄.
Ступінь конверсії метану дорівнює α=0,98 ч. од.

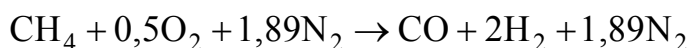


Вуглець (II) оксид вступає у взаємодію з водяною парою в такому реакторі:



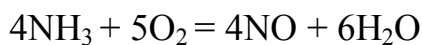
Ступінь конверсії α=0,96 ч.од

Азот отримують за реакцією



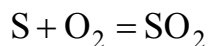
α = 1 ч.од.

18. Скласти матеріальний баланс реактора окиснення амоніаку, в який надходить аміачно-повітряна суміш у кількості Q =1000 м³/год. Концентрація амоніаку α=10,5%. Ступінь перетворення амоніаку α = 0,995 ч. од. Селективність за оксидом(II) азоту 0,95 д. од. За наступною реакцією

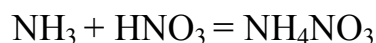


Водночас амоніак при недостатчі кисню окиснюється до азоту зі ступенем перетворення 0,045 ч.од.

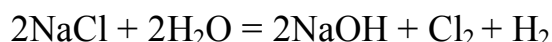
19. Скласти матеріальний баланс печі згорання сірки потужністю 30 т/добу. Ступінь окиснення сірки α=0,95 ч.од. Коефіцієнт надлишку повітря K=1,5



20. Скласти матеріальний баланс реактора для отримання амонійної селітри потужністю 2 т NH_4NO_3 за годину. Концентрація вологи 0,5 % мас. Сировина: 50 % нітратна кислота та 100 % газоподібний амоніак.

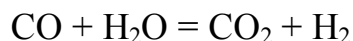
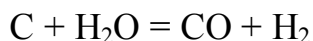


21. Розрахувати матеріальний баланс виробництва хлору методом електролізу водного розчину NaCl



Концентрація NaCl у розчині 310 г/л. Ступінь розкладу $\alpha = 50$ %. Густина розчину 1,17 кг/л. Розрахунок провести $V_{\text{Cl}_2} = 1000 \text{ м}^3$.

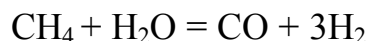
22. Скласти матеріальний баланс процесу газифікації 1 т коксу за реакціями



У коксі є 3 % мас зольних домішок. Масове відношення $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{C}} = 1,5$. Ступінь перетворення $\alpha = 0,98$ ч. од.

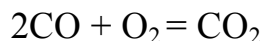
23. Скласти матеріальний баланс реакції отримання 1500 кг/год амонійної селітри, при взаємодії амонійної води ($C = 25$ % мас) та нітратної кислоти ($C = 55$ % мас). Кінцева концентрація розчину амонійної селітри ($C = 97$ % мас). Ступінь перетворення $\alpha = 100$ %.

24. Скласти матеріальний баланс процесу конверсії метану:

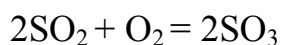


Ступінь перетворення $\alpha = 99,5$ %. Мольне відношення $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$. Розрахунок провести на 5000 м^3 початкової парогазової суміші.

25. Визначити витрати повітря для окиснення оксиду(II) вуглецю, який знаходився в складі викидних газів, % мас: CO = 7,2; CO₂ = 10,1; O₂ = 1,5; N₂-залишок. Коефіцієнт надлишку повітря $\kappa = 1,3$. Ступінь конверсії $\alpha = 90$ %. Розрахувати склад газової суміші викидних газів після проведення реакції

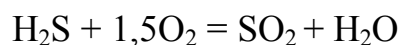


26. Скласти матеріальний баланс реактора окиснення SO₂:



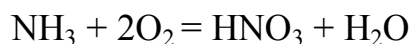
Склад початкової суміші $Q = 10000 \text{ м}^3/\text{год}$. $C_{\text{SO}_2} = 10$ % об., залишок – повітря. Ступінь перетворення $\alpha = 90$ %.

27. Скласти матеріальний баланс реакції отримання SO₂ із сірководню:



Склад сірководневої суміші, % об.: H₂S = 91; H₂O = 6,0; N₂ – 3. За кисень використовують повітря. Потужність за SO₂ – 10000 м³/год. Ступінь перетворення $\alpha = 98$ %.

28. Розрахувати витрати амоніаку і повітря на 1 т 50 % нітратної кислоти. Ступінь окиснення амоніаку в оксид(II) азоту $\alpha = 0,96$ ч. од. і ступінь абсорбції оксиду азоту 0,99 ч. од.



29. Потужність реактора синтезу амоніаку становить $Q=20000 \text{ м}^3/\text{год}$, азотно-водневої суміші стехіометричного складу під тиском $P = 25 \text{ Мпа}$ та $T = 700 \text{ К}$. Газ, який виходить із реактора, містить 20 % NH₃. Розрахувати склад газової суміші після реактора.

1.2. Розрахунок параметрів процесів у хімічній технології

Приклади технологічних розрахунків різних завдань хімічних виробництв потребують знань логіки обчислень згідно з формулою процесу і формою подання даних розрахунку (графічні, таблиці тощо). Розрахунок проводимо з дотриманням розмірностей заданих параметрів методам їх підстановки у відповідну формулу і з урахуванням точності обчислення.

Після розрахунку проводимо аналіз впливу параметрів на перебігання процесу і складаємо рекомендації.

1.2.1. Приклади розв'язання задач

Задача 1.4. Визначити концентрацію оксидів азоту залежно від температури синтезу і концентрації кисню:

$$\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$$
$$C_{\text{NO}} = \sqrt{K \cdot (100 - C_{\text{O}_2}) \cdot C_{\text{O}_2}}; \quad (1.20)$$

$$\lg K = -\frac{9452}{T} + 1,084. \quad (1.21)$$

Початкові умови: $T = 2000\text{--}2500\text{--}3000\text{--}3500$;

$C_{\text{O}_2} = 0\text{--}10\text{--}20\text{--}30\text{--}40\text{--}50\text{--}60\text{--}70\text{--}80\text{--}90\text{--}100$.

Концентрацію NO обчислюємо методом підстановки заданих величин C_{O_2} та температури T в рівняння (1) та (2) відповідно.

У табл. 1.6 наведено ідентифікатори до програми 1.4.

Таблиця 1.6 – Ідентифікатори до програми 1.4

№	Величина	Пояснення	Позначення в програмі
1	T	Температура, К	t(i)
2	C_{O_2}	Концентрація O_2 , %об	a(j)
3	K	Константа швидкості	K
4	C_{NO}	Концентрація NO, % об	x(i, j)

Програма 1.4

```
using System;

namespace PARAM
{
    class Program
    {
        static void Main(string[] args)
        {
            int[] t = new int[] { 2000, 2500, 3000, 3500 };
            int[] a = new int[] {10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100};
            double[,] x = new double[4, 10];
            double K;
            for (int i = 0; i < 4; i++)
            {
                K = Math.Pow(10, -9452.0 / t[i] + 1.084);
                for (int j = 0; j < 10; j++)
                    x[i, j] = Math.Sqrt(K * (100 - a[j]) * a[j]);
            }
            for (int n = 1; n < 3; n++)
            {
                Console.WriteLine("\n концентрация NO часть {0} \n", n);
                Console.WriteLine("{0, -8}", "t \ a");
                for (int j = 5 * (n - 1); j < 5 * n; j++)
                    Console.WriteLine("{0, -8}", a[j] + "%");
                Console.WriteLine();
                for (int i = 0; i < 4; i++)
                {
                    Console.WriteLine("{0, -8}", t[i]);
                    for (int j = 5 * (n - 1); j < 5 * n; j++)
                        Console.WriteLine("{0,-8:#0.###}", x[i, j]);
                    Console.WriteLine();
                }
            }
            Console.ReadKey();
        }
    }
}
```

Результати розрахунку подано на рис. 1.17.

концентрация NO часть 1					
t \ a	10%	20%	30%	40%	50%
2000	0,453	0,604	0,692	0,74	0,755
2500	1,345	1,793	2,055	2,196	2,242
3000	2,778	3,704	4,244	4,537	4,631
3500	4,665	6,22	7,126	7,618	7,775

концентрация NO часть 2					
t \ a	60%	70%	80%	90%	100%
2000	0,74	0,692	0,604	0,453	0
2500	2,196	2,055	1,793	1,345	0
3000	4,537	4,244	3,704	2,778	0
3500	7,618	7,126	6,22	4,665	0

Рисунок 1.17 – Результати розв’язання задачі 1.4

1.2.2. Завдання для самостійної роботи

1. У кожухотрубний теплообмінник подається на охолодження вода. Розрахувати повний гідравлічний опір трубного простору та встановити його залежність від швидкості потоку та діаметра труб.

$$\Delta P_T = \frac{\left(\frac{\lambda \cdot l}{d_{\text{вн}}} + \sum \xi_i \right) \cdot \rho \cdot w_{\text{ср}}^2}{2},$$

де λ – коефіцієнт зовнішнього тертя, $\lambda = \frac{0,3164}{\text{Re}^{0,25}}$;

Re – критерій Рейнольда, $\text{Re} = 10000$;

l – загальна довжина шляхів потоків у трубах, $l = 6$ м;

w – швидкість потоку в трубах, м/с: $w = 1; 2; 3; 4$;

ρ – щільність потоку при його середній температурі (прийняти рівній густині води при н.у.);

$\sum \xi_i$ – коефіцієнт місцевого опору, $\sum \xi_i = 8$;

$d_{\text{вн}}$ – діаметр трубопроводу, $d_{\text{вн}} = 5; 10; 15$ мм.

2. Визначити температури конденсації в системі $\text{NH}_3\text{--H}_2\text{O}$:

$$t = t_k + (76,34 - 31,46 \cdot Y_{\text{NH}_3}) \cdot \lg(1 - Y_{\text{NH}_3});$$

$$t_k = (329,65 / ((12,71 + \lg a / P))^{0,5} - 2,38) - 273$$

$$Y_{\text{NH}_3} = 1 - e^{-12,33 \cdot X_{\text{NH}_3}}; \quad a = 1 - 2,1 \cdot X_{\text{NH}_3},$$

де Y_{NH_3} – концентрація NH_3 у газовій фазі, кг/кг, = 0,17; 0,34; 0,51;

P – парціальний тиск NH_3 , кПа, = 121,4; 161,5; 201,6.

3. Визначити теплопровідність парів СО вт/м·к за формулою

$$\lambda \cdot 10^3 = A_0(T) + A_1(T) \cdot P + A_2(T) \cdot P^2$$

$$A_0(T) = 8,319 + 4,42 \cdot 10^{-2} \cdot T + 4,02 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$$

$$A_1(T) = -1,51 + 9,86 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,38 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$$

$$A_2(T) = 0,255 - 1,18 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1,38 \cdot 10^{-6} \cdot T^2.$$

$P = 1; 2; 3; 4; 5$ МПа; $T = 300; 400; 500; 600$ К.

4. З димової труби технології у повітря викидаються гази, які вмішують СО-0,1% об.

Швидкість газів у джерелі, $W_0 = 8$ м/с. Діаметр джерела труби, $D_0 = 0,8$ м.

Кількість годин роботи за рік, $\tau_{\text{рік}} = 8760$ год.

Визначити: потужність викиду СО (г со/с) та річний викид (т/рік).

а) Визначаємо витрати газів, м³/с:

$$Q = W_0 \cdot S = W_0 \cdot \frac{\pi D_0^2}{4} \text{ м}^3/\text{с}.$$

б) Визначаємо потужність викиду, т/рік:

$$m_{\text{со}} = Q \cdot \frac{C_{\text{со}}}{100} = Q \cdot \frac{C_{\text{со}} \cdot M_{\text{со}} \cdot 1000}{100 / 22,4}, \text{ т/рік}.$$

в) Визначаємо потужність викиду СО залежно від швидкості газу:

$$W_0 = 4 - 6 - 8 - 10 - 12 \text{ м/с}$$

$$D_0 = 0.4 - 0.5 - 0.6 - 0.7 - 0.8 \text{ м.}$$

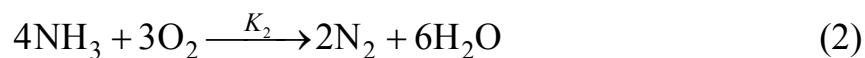
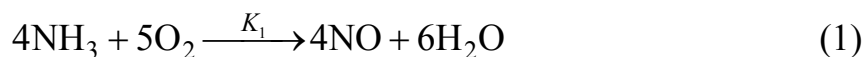
Обчислити: $D_0=?$, $W_0=?$ при $m_{\text{co}}=100$ т/рік.

5. З димової труби технології у повітря викидаються гази, які вміщують $\text{SO}_2 = 0,2 \%$ об. Швидкість газів у джерелі, $W_0=8$ м/с. Діаметр джерела $D_0 = 0,8$ м.

$$m_{\text{so}_2} = 11.06 \cdot W_0 \cdot C_{\text{so}_2} \cdot M_{\text{so}_2} \cdot D_0^2, \text{ т/рік}$$

Обчислити: $D_0=?$, $W_0=?$ при $m_{\text{so}_2} = 200$ т/рік.

6. Реакція окислення аміаку до NO:



τ – час каталізу на *Pt*-каталізаторі і дорівнює, при $P = 0,73$ МПа, $\tau = 1,2 \cdot 10^{-4}$ с.

Обчислити ступінь перетворення за формулою

$$a_{\text{NO}} = \frac{K_1}{K_2 - K_1} \left(e^{-K_1 \cdot \tau} - e^{-K_2 \cdot \tau} \right).$$

$$K_1 = 10^6 \exp\left(-\frac{30000}{R \cdot T}\right), \quad K_2 = 7 \cdot 10^3 \exp\left(-\frac{10000}{R \cdot T}\right)$$

$$T = 1000 - 1050 - 1100 - 1150, \text{ К.}$$

7. Визначити діаметр радіального відстійника безпосередньої дії для осадження вилученої крейди у воді. Потужність відстійника 100 т/год початкової суспензії, містить 9 % мас CaCO_3 . Діаметр найменших часток $d_{\text{ч}} = 36 \text{ мкм}$, $t = 16^\circ\text{C}$. Вологість шламу 69 %, густина крейди $\rho = 2720 \text{ кг/м}^3$; μ_c – в'язкість суспензії, $\mu_c = 1,14 \cdot 10^3 \text{ Па} \cdot \text{с}$, $g = 9.81 \text{ м}^2/\text{с}$.

$$W_{\text{ос}} = \frac{d_{\text{ч}}^2 (\rho_c - \rho_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot g}{18 \cdot \mu_c}$$

$$C_{\text{H}} = 9 \%, C_{\text{K}} = 100 - 69 = 31 \%, W = 0.5 \cdot W_{\text{ос}}$$

$$F = G_n \left(1 - \frac{C_{\text{H}}}{C_{\text{K}}} \right) / (3600 \cdot \rho_c \cdot W), D = \sqrt{\frac{F}{0.785}}, \text{ м.}$$

8. Скільки часу необхідно відмивати осад на фільтрацію на NaCl , щоб досягти концентрації 6 г/л у промивній воді. Промивання здійснюється чистою водою. Початкова концентрація NaCl у промивній воді 140 г/л.

$$C_0 = 140, \text{ г/л}; \quad C_{\text{K}} = 6, \text{ г/л}; \quad \tau = (\ln C_0 + \ln C_{\text{K}}) \cdot \delta / K \cdot W, \text{ год},$$

де δ – товщина шару осаду на фільтруванні;

$$\delta = 36 \text{ мм} = 0,036 \text{ м};$$

$$K – \text{константа промивання, } K = 0,525 \text{ л/л};$$

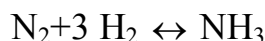
$$W – \text{інтенсивність промивання, } \text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}.$$

Визначити $\tau = ?$

$$W = 0,2 - 0,25 - 0,3 - 0,35 - 0,4, \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{год}$$

$$C_0 = 110 - 120 - 130 - 140 - 150, \text{ г/д.}$$

9. Для реакції синтезу амоніаку



залежність константи швидкості від температури має такий вигляд:

$$K = K_0 \cdot e^{(-E/RT)},$$

де $K_0 = 4,39 \cdot 10^{13}$ кмоль/м³год;

$E = 170$ кДж/моль·К.

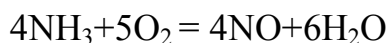
Розрахувати K і визначити швидкість реакції W при таких параметрах:

$$T, K = 400 - 500 - 600 - 700 - 800;$$

$$W = K \cdot C_{N_2} \cdot C_{H_2}^3;$$

$$C_{N_2} = 2,5 \%; C_{H_2} = 7,5 \%.$$

10. Визначити концентрацію NH₃ після каталізаторних сіток у реакції окиснення аміаку:



$$\ln \frac{C_0}{C_k} = 0.951 \frac{S \cdot m}{d \cdot V_0} [0.45 + 0.288(d \cdot V_0)^{0.56}],$$

де C_0 – початкова концентрація NH₃, % об, $C_0 = 10,5$ % об.;

m – кількість сіток, м- 1-2-3-4-5;

S – площа поверхні сіток, см²/см²;

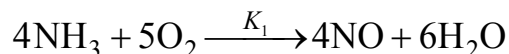
d – діаметр дроту, см. $D = 0,09$ см.;

V_0 – об'ємна швидкість потоку аміачно-повітряної суміші;

$V_0 = 10-12-14-16-18-20$ л/год·см².

C_k – ?

11. Визначити діаметр реактора окиснення аміаку під тиском



$$s = \frac{100 \cdot \tau \cdot V_0 \cdot T_k}{1,1 \cdot m \cdot d \cdot P_k (1 - 1,51 \cdot d \cdot \sqrt{n}) \cdot 273} \text{ м}^2,$$

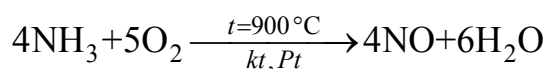
де P_k – тиск; $P=7,3$ ат.; m – кількість платиноїдних сіток ; $m = 12$;
 d – діаметр дроту, см.; $d = 0,09$ см.; τ – час каталізу; $\tau = 1,2 \cdot 10^{-4}$ с.

$$n = 1024, D = \sqrt{\frac{4 \cdot S}{\pi}}, \text{ м.}; T_k = 1123 - 1173 - 1223, \text{ К};$$

$$V_0 = 2-3-4-5-6, \text{ м}^3/\text{с}.$$

$$D = ?$$

12. Визначити витрати платиноїдного каталізатора в реакції окиснення амоніаку



Рівняння

$$\beta_{pt} = A \cdot 10^{-3} \cdot K_p \cdot M_{kt} \cdot G_{\text{NH}_3} \frac{G_{\text{O}_2}}{G_{\text{NH}_3}} \cdot \text{Re}^{0.68} \cdot \text{Pr}^{0.43} \cdot S, \text{ г/Т}_{\text{HNO}_3},$$

$$\lg K_p = -\frac{8925}{T} - 0.8861 + 0.5536 \lg T - 0.2557 \cdot 10^{-3} T - \frac{0.0765 \cdot 10^{-5}}{T^{-2}}.$$

$$T = 1123, 1143, 1163, 1183, 1203 \text{ К}.$$

Каталізатор: $Pt - 94 \%$; $Rh - 2,5 \%$; $Pd - 3,5 \%$.

$$M_{kt} = \sum_{i=1}^3 M_i \cdot C_i, \text{ 1 - Pt; 2 - Rh; 3 - Pd}$$

$$\text{Re} = \frac{w \cdot d \cdot \rho}{\mu}, \text{ Pr} = \frac{V}{D}.$$

$$W = 2; 4; 6 \text{ м/с}$$

$$d = 9 \cdot 10^{-5}; p = 1, 2; C_{\text{O}_2} = 0,188; C_{\text{NH}_3} = 0,105.$$

13. Визначити парціальний тиск оксидів азоту в рівноважному стані при контакті з нітратною кислотою:

$$P_k = K_1 P_{\text{NO}_2}^3 + 2 \cdot \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{K} + P_{\text{NO}_2}, \text{ ат}$$

$$K_1 = 50 \text{ (для } T = 303 \text{ К и } C_{\text{HNO}_3} = 56 \text{ \%)}$$

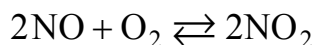
$$K = -\frac{2866}{T} + \lg T + 6,251$$

$$T = 283\text{--}293\text{--}303\text{--}313 \text{ К}$$

$$P_{\text{NO}_2} = 0,12\text{--}0,14\text{--}0,16\text{--}0,18 \text{ ат}$$

$$P_k - ?$$

14. Визначити час окиснення нітроген (II) оксиду в реакції



$$K_p \cdot \tau \cdot p^2 = \frac{1}{(b-a)^2} \left[\frac{(b-a) \cdot \alpha}{(1-\alpha) \cdot a} + \ln \frac{1-\alpha}{1-\frac{a}{b} \cdot \alpha} \right]$$

$$P_k = \text{тиск, ат; } P = 2\text{--}4\text{--}6\text{--}8\text{--}10;$$

$$K_p = \text{константа швидкості, } K_p = 42,8 \text{ (} T = 303\text{К)};$$

$$C_{\text{O}_2} = 5,68 \% = b = 0,0568; \quad C_{\text{NO}} = 9,92 \%;$$

$$2a = 0,992; \quad a = 0,0496;$$

$$\text{ступінь перетворення: } \alpha l = 0,6\text{--}0,7\text{--}0,8\text{--}0,9\text{--}0,98.$$

$$\tau - ?$$

15. Визначити витрати енергії на стиснення азоту для кріогенного блока для отримання азоту:

$$L_A = \frac{V_{N_2} \cdot \rho_{N_2} \cdot R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right)}{\zeta_K}$$

V_{N_2} – кількість азоту, м³; $\zeta = 60\% = 0,6$ ч.од.;

$V_{N_2} = 120-140-160-180-200$ м³;

$\rho_{N_2} = 1,165$ г/м³ – густина азоту; $R = 0,297 \cdot 10^{-3}$ мДж/кг·К – газова стала для азоту;

$T = 300$ К; $P_1 = 0,098$ МПа – тиск на вході;

$P_2 = 10-13-16-19-22$, МПа – тиск після стиснення;

$L_A = ?$

16. Визначити потужність, яку споживає компресор для стиснення повітря в технології нітратної кислоти

$$L^B = 8.31 \cdot V_0 \cdot T \cdot \frac{K}{K-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{K}{K-1}} - 1 \right], \text{ кДж,}$$

де $T = 303$ К. $P_1 = 0,098$ МПа – тиск на вході;

$P_2 = 0,4-0,5-0,6-0,7$, МПа – тиск після стиснення;

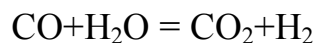
V_0 – кількість стисненого повітря, кмоль/год;

$V_0 = 6500-7000-7500-8000-8500$, кмоль/год.

$$N = \frac{L^B}{3600}, \text{ кВт} \cdot \text{год}$$

$N = ?$

17. Розрахувати константи рівноваги для температур 500 та 2000 К для реакції і оцінити ступінь перетворення:



$$\Delta G_{500}^0 = -20,2 \text{ кДж/моль}; \Delta G_{2000}^0 = 25,3 \text{ кДж/моль}.$$

Залежність константи рівноваги від енергії Гібса визначається таким рівнянням:

$$\Delta G = RT \ln Kp.$$

18. У технології амоніачної селітри 92,8 % розчин надходить у випарний апарат, який складається з 2-х зон. В І зоні випарюється вода від 92,8 до 96 % за рахунок процесу теплообміну і масообміну між розчином амоніачної селітри і насиченим гарячим повітрям під тиском.

Розрахувати товщину плівки рідини, яка стікає по трубках апарата

$$\delta_{II} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot r \cdot \mu}{\gamma_p^2 \cdot g}}$$

де $\gamma = 1400 \text{ кг/м}^3$; $\mu = 2,96 \cdot 10^{-3} \text{ Н} \cdot \text{с/м}^2$; $r = \frac{G}{3600 \cdot n \cdot \pi \cdot d} \text{ кг/м} \cdot \text{с};$

G – кількість розчину NH_4NO_3 , $G = 63591 \text{ кг/т};$

n – кількість трубок, $n = 72 \text{ шт};$

d – діаметр трубок ; $d = 0,056 \text{ м};$

$g = 9,81 \text{ н/м}$

$$\delta_{II} = ?$$

19. Розрахувати витрати сировини на 1 т нітратної кислоти:

$$Y = \frac{\beta_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{NH}_3}}{\alpha} + \beta_{\text{Pt}} \cdot C_{\text{Pt}}, \text{ грн/т}_{\text{HNO}_3},$$

де C_{NH_3} – ціна амоніаку, грн/кг ;

C_{Pt} – ціна платиноїдів., грн/кг ;

α – ступінь окиснення амоніаку, ч. од.

$$\beta_{pt} = A \cdot 10^{-3} \cdot Kp \cdot M_{kt} \cdot G_{\text{NH}_3} \frac{G_{\text{O}_2}}{G_{\text{NH}_3}} \cdot \text{Re}^{0.68} \cdot \text{Pr}^{0.43} \cdot S, \text{ Г} \cdot \text{кат/т}_{\text{HNO}_3},$$

$$\lg Kp = \frac{8925}{T} - 0,8861 + 0,5536 \lg T - 0,2557 \cdot 10^{-3} T - \frac{0,0765 \cdot 10^{-6}}{T^2}$$

M_{kt} – атомна вага кат (див приклад 13);

ρ – густина АВС (н.у.) кг/м^3 , $\beta_{\text{NH}_3}^T = 270 \text{ кг/т}_{\text{HNO}_3}$;

β_{NH_3} – витратний коефіцієнт за аміаком, $\text{кг NH}_3/\text{т}_{\text{HNO}_3}$.

1.3. Розрахунок стехіометричних коефіцієнтів хімічної реакції

1.3.1. Теорія методу

Стехіометричні коефіцієнти показують в якому співвідношенні реагенти вступають у взаємодію один з одним у хімічній реакції.

Для знаходження стехіометричних коефіцієнтів у реакції:



Складаємо систему лінійних рівнянь:



Рівняння (1.23) перетворимо таким чином:



Запишемо систему рівнянь для кожного елемента:

$$\begin{cases} a - c - d = 0 & (\text{K}) \\ a - 3d - e = 0 & (\text{O}) \\ a - 2e = 0 & (\text{H}) \\ 2b - c - d = 0 & (\text{Cl}) \end{cases} \quad (1.25)$$

Отримано систему чотирьох рівнянь (1.25) з п'ятьма невідомими.

Систему рівнянь (1.25) записуємо в матричному вигляді:

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & -3 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & -2 \\ 0 & 2 & -1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \\ e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

Використовуючи метод Гаусса, знаходимо стехіометричні коефіцієнти рівняння хімічної реакції.

1.3.2. Приклади розв'язання задач

Задача 1.5. Знайти коефіцієнти хімічних рівнянь

Програма 1.5

```
using System;

namespace St_KOEF
{
    class Program
    {
        static void ps(string str, ref string str1)
        {
            str1 = "";
            char[] c = { '0', '1', '2', '3', '4', '5', '6', '7',
                        '8', '9', ',', ' ' };
            for (int i = 0; i < str.Length; i++)
            {
                char c0 = str[i];
                if (char.IsLetter(c0)) break;
                for (int j = 0; j < c.Length; j++)
                {
                    if (c0 == c[j])
                    {
                        str1 = str1 + c0;
                        break;
                    }
                }
            }
        }
    }
}
```

```

    }
    }
}

static void Main(string[] args)
{
    string[] A = new string[30];
    string Q, Y, X, E, CC, B, T1;
    string zzz3;
    string str1, str2 = "";
    int L, K, I, J, NSPEC, NELEM, T;
    int M, IS1, N1, N2, N3, N4, N5, KK, JE;
    int N, MM, IJ;
    char A111, zzz4, B112;
    double C1, C2, C3, D, E1, A1, TT, II;
    Console.WriteLine("Введіть рівняння? ");
    Console.WriteLine();
    Q = Console.ReadLine();

    /* Усі формули мають бути введені в нормальному вигляді
    (наприклад, CaSO4*0,5H2O) і не повинні містити більше 1 пари
    круглих і 1 пари квадратних дужок, а також одного символу "*".
    Речовини розділяються знаками + або =. Допустиме будь-яке число
    пропусків.*/

    //---Стискування рядка - видалення пропусків-----
    Y = " ";
    while (Q.IndexOf(Y) != -1)
    {
        Q = Q.Substring(0, Q.IndexOf(Y)) +
Q.Substring(Q.IndexOf(Y) + 1, (Q.Length - 1) - Q.IndexOf(Y));
    }
    //--- Розділення початкового рядка на хім. з'єднання----
    L = Q.Length;
    K = 0; I = 0;
    for (J = 0; J <= L - 1; J++)
    {

```

```

X = Q.Substring(J, 1);
if (X == "+" || X == "=")
{
    I = I + 1;
    T = J - K;
    A[I] = Q.Substring(K, T);
    K = J + 1;
}
}
T = L - K;
I = I + 1;
A[I] = Q.Substring(K, T);
NSPEC = I; // NSPEC - число з'єднань
NELEM = 30;
double[,] C = new double[NELEM + 1, NSPEC + 1];
double[] COEF = new double[NSPEC + 1];
// C - матриця системи лінійних рівнянь
// COEF - масив шуканих коефіцієнтів
E = "";
// -----Розбиття з'єднань на хімічні елементи -----
// -----Побудова матриці C -----
for (IS1 = 1; IS1 <= NSPEC; IS1++)
{
    CC = A[IS1];
    L = CC.Length;
    N1 = CC.IndexOf("(");
    N2 = CC.IndexOf(")");
    N3 = CC.IndexOf("*");
    N4 = CC.IndexOf("[");
    N5 = CC.IndexOf("]");
    if (N2 == -1)
    {
        C1 = 1;
    }
    else
    {
        if ((N2 + 1) >= CC.Length)
            C1 = 1;
    }
}

```

```

else
{
    B112 = CC[N2 + 1];
    if (char.IsNumber(B112))
        C1 = Convert.ToDouble(CC.Substring(N2+1, 1));
    else
        C1 = 1;
}
}
if (N3 == -1)
{
    C2 = 1;
    str1 = "";
    str2 = "";
}
else
{
    str1 = CC.Substring(N3 + 1, 4);
    ps(str1, ref str2);
    C2 = Convert.ToDouble(str2);
}
if (N5 == -1)
{
    C3 = 1;
}
else
{
    if ((N5 + 1) >= CC.Length)
        C3 = 1;
    else
        C3 = Convert.ToDouble(CC.Substring(N5 + 1, 1));
}
for (JE = 0; JE <= L - 1; JE++)
{
    B = CC.Substring(JE, 1);
    A111 = char.Parse(B);
    A1 = (int)A111;
    if (A1 < 65 || A1 > 90) continue;

```

```

KK = 2;
if ((JE + 1) >= CC.Length)
    Y = "";
else
    Y = CC.Substring(JE + 1, 1);
if (Y.Length == 0)
{
    KK = 1;
    Y = " ";
    goto met1;
}
A111 = char.Parse(Y);
A1 = (int)A111;
if (A1 < 97 || A1 > 122)
{
    KK = 1;
    Y = " ";
}

met1:
B = B + Y;
if ((JE + KK) >= CC.Length)
    II = 1;
else
{
    zzz3 = CC.Substring(JE + KK, 1);
    zzz4 = char.Parse(zzz3);
    if (char.IsNumber(zzz4))
        II = Convert.ToDouble(CC.Substring(JE + KK, 1));
    else
        II = 1;
}
if ((JE > N1) && (JE < N2)) II = II * C1;
if (JE > N3) II = II * C2;
if ((JE > N4) && (JE < N5)) II = II * C3;
//--- Визначення елементів матриці C-----
N = E.IndexOf(B);
if (N == -1)

```

```

        {
            E = E + B;
            MM = E.Length / 2;
            goto met2;
        }
        MM = (N + 1) / 2 + 1;

    met2:
        C[MM, IS1] = C[MM, IS1] + II;
        // -----
    }
}

NELEM = E.Length / 2; // NELEM -число хімічних елементів
if (NELEM < NSPEC - 1) goto met3; // Система лінійних
    // рівнянь має нескінченне число розв'язань

//- --Кожен елемент має бути присутнім-----
// ---в обох частинах початкового рівняння----
for (I = 1; I <= NELEM; I++)
{
    TT = 0;
    for (J = 1; J <= NSPEC; J++)
    {
        if (C[I, J] != 0) TT = TT + 1;
    }
    if (TT < 2) goto met4;
}
// Перетворення системи лінійних однорідних рівнянь
// у систему лінійних неоднорідних рівнянь
TT = 0; K = 0;
for (J = 1; J <= NSPEC; J++)
{
    A1 = 0;
    for (I = 1; I <= NELEM; I++)
    {
        A1 = A1 + C[I, J];
    }
}

```

```

        if (A1 > TT)
        {
            TT = A1;
            K = J;
        }
    }
    for (I = 1; I <= NELEM; I++)
    {
        if (K == NSPEC)
        {
            C[I, K] = -C[I, K];
            continue;
        }
        A1 = C[I, K];
        for (J = K; J <= (NSPEC - 1); J++)
        {
            C[I, J] = C[I, J + 1];
        }
        C[I, NSPEC] = -A1;
    }
    // Розв'язання системи неоднорідних рівнянь----
    // ---методом Гаусса--
    for (J = 1; J <= (NSPEC - 1); J++)
    {
        for (I = J; I <= NELEM; I++)
        {
            if (C[I, J] != 0) goto met5;
        }
        goto met3;
    }

met5:
    if (I != J)
    {
        // Перестановка рядків
        for (M = J; M <= NSPEC; M++)
        {
            E1 = C[J, M];
            C[J, M] = C[I, M];

```

```

        C[I, M] = E1;
    }
}
D = 1.0 / C[J, J];
if (D != 1)
{
    // Нормування рядків
    for (M = J; M <= NSPEC; M++)
    {
        C[J, M] = D * C[J, M];
    }
}
for (I = 1; I <= NELEM; I++)
{
    if (I == J) continue;
    D = C[I, J]; if (D == 0) continue;
    // j- й рядок, помножений на D, віднімається з I- го рядка
    for (M = J; M <= NSPEC; M++)
    {
        C[I, M] = C[I, M] - D * C[J, M];
    }
}
}
if (NELEM == NSPEC - 1) goto met7;
for (IJ = NSPEC; IJ <= NELEM; IJ++)
{
    if (Math.Abs(C[IJ, NSPEC]) > 0.001) goto met8;
    // Система лінійних рівнянь не має розв'язань
}

met7:
    COEF[K] = 1;
    if (K == 1) goto met9;
    for (I = 1; I <= (K - 1); I++)
    {
        COEF[I] = C[I, NSPEC];
    }
    if (K == NSPEC) goto met10;

```



```

met9:
    for (I = K; I <= (NSPEC - 1); I++)
    {
        COEF[I + 1] = C[I, NSPEC];
    }

    // З'єднання з додатними коефіцієнтами - початкові
    // речовини, з від'ємними - продукти реакції
met10:
    if (COEF[1] > 0) goto met11;
    for (I = 1; I <= NSPEC; I++)
    {
        COEF[I] = -COEF[I];
    }

    // ---Усі коефіцієнти мають бути цілими числами---
met11:
    for (I = 1; I <= 200; I++)
    {
        for (J = 1; J <= NSPEC; J++)
        {
            A1 = COEF[J] * I;
            if (Math.Abs(Math.Round(A1) - A1) >= 0.001) goto met12;
        }
        goto met13;
    }

met12:
    Console.Write(" ");
}

met13:
    for (J = 1; J <= NSPEC; J++)
    {
        COEF[J] = Math.Round(COEF[J] * I);
    }

    // ----Побудова рядка відповіді ----

```

```

Q = ""; T1 = ""; Y = " +";
for (I = 1; I <= NSPEC; I++)
{
    if (COEF[I] == 0) continue;
    if (COEF[I] < 0) goto met14;
    X = Convert.ToString(COEF[I]) + " "; // Ліва
                                           // частина
    if (COEF[I] == 1) X = " ";
    Q = Q + Y + X + A[I];
    continue;

met14:
    X = Convert.ToString(-COEF[I]) + " "; // Права
                                           // частина
    if (COEF[I] == -1) X = " ";
    T1 = T1 + Y + X + A[I];
}

Q = Q.Substring(Q.Length - (Q.Length - 2), Q.Length - 2);
T1 = T1.Remove(0, 2);
T1 = T1.Insert(0, " =");
Q = Q + T1;
Console.WriteLine();
Console.WriteLine(" Відповідь ");
Console.WriteLine(" Стехіометричні коефіцієнти рівняння:");
Console.WriteLine(Q);
goto met15;

met4:
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine("Елемент " + E.Substring(2 * I - 2, 2) +
" не може бути зрівняний");
    goto met15;

met8:
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine("Цю реакцію не можна зрівняти ");
    goto met15;

```

```

        met3:
            Console.WriteLine();
            Console.WriteLine("Цю реакцію можна зрівняти
нескінченним числом способів ");

        met15:
            Console.WriteLine();
            Console.ReadLine();
    }
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 1.18 – 1.21.

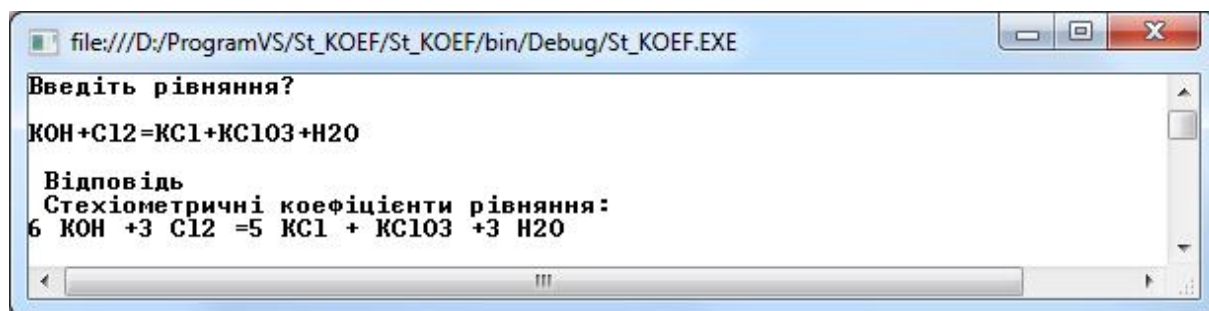


Рисунок 1.18 – Результати розв’язання задачі 1.5

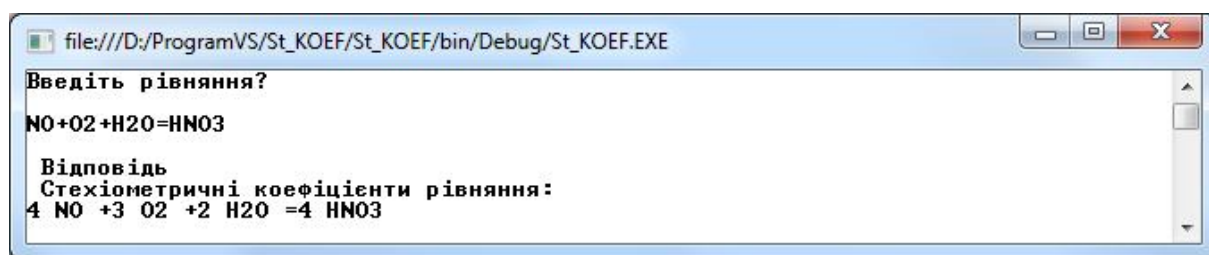


Рисунок 1.19 – Результати розв’язання задачі 1.5

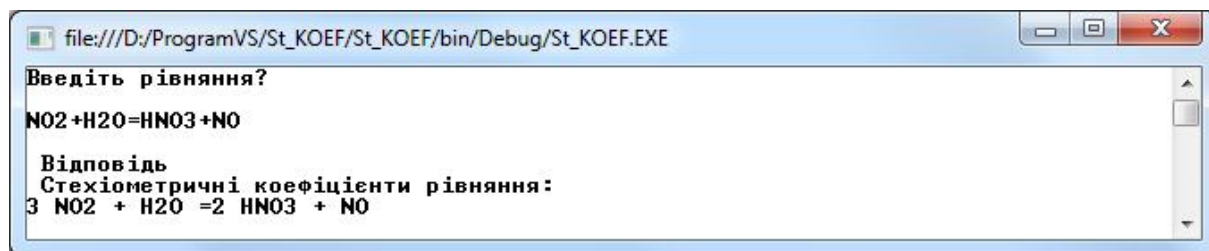


Рисунок 1.20 – Результати розв’язання задачі 1.5

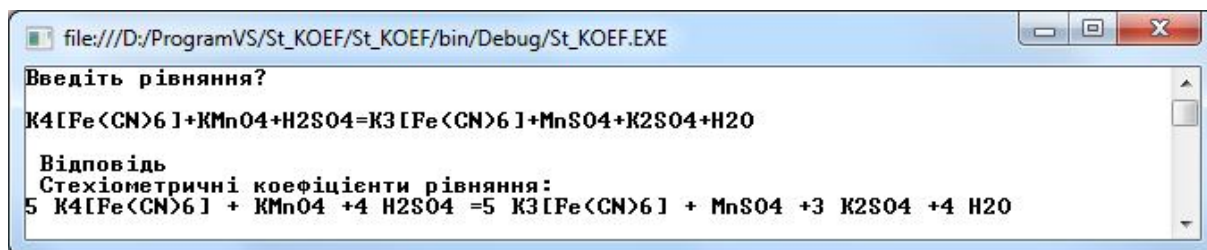


Рисунок 1.21 – Результати розв’язання задачі 1.5

1.3.3. Завдання для самостійної роботи

1. $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$
2. $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$
3. $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
4. $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$
5. $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
6. $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$
7. $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$
8. $\text{N}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$
9. $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
10. $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
11. $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
12. $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
13. $\text{NH}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
14. $\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_2$
15. $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO}_3 + \text{NO}$
16. $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
17. $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
18. $\text{NO} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3$
19. $\text{Ni} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
20. $\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$

Контрольні запитання

1. Яка різниця між теоретичними та практичними витратними коефіцієнтами?
2. За рахунок чого виникає похибка розрахунків матеріального балансу хімічних реакцій?
3. Як враховується ступінь перетворення речовин у розрахунках, якщо є сировина або якщо її потрібно придбавати? Чому дорівнює теоретичний ступінь перетворення?
4. Які параметри використовують у розрахунках процесів хімічної технології?
5. Навіщо визначати стехіометричні коефіцієнти хімічних реакцій і як вони впливають на теоретичний матеріальний баланс?
6. Як враховується селективність окиснення амоніаку в NO в технології нітратної кислоти?
7. Як враховується склад сировини, ступінь перетворення, витрати сировини та отриманого продукту в розрахунках матеріального балансу?
8. Визначте головні компоненти при використанні числових методів програмування мовою C#.

2. РОЗВ'ЯЗАННЯ НЕЛІНІЙНИХ РІВНЯНЬ

Термодинаміка і кінетика є основними кількісними характеристиками хімічних процесів. За допомогою термодінамічних розрахунків знаходять константи рівноваги хімічних реакцій, рівноважний ступінь перетворення, вихід і склад продуктів реакції, теплові ефекти реакцій, залежність констант рівноваги і швидкість хімічних реакцій від температури. Кінетичні рівняння хімічних реакцій дозволяють розрахувати значення констант швидкостей і час хімічних реакцій, які використовують для обчислення швидкості і часу процесу перетворення речовин у реакторі.

2.1. Метод половинного ділення

2.1.1. Теорія методу половинного ділення

Для заданої функціональної залежності, яка подана в аналітичному вигляді, визначення кореня проводиться таким чином:

- 1) обираємо інтервал (A, B) для знаходження кореня (X) заданого рівняння і задаємо точність розрахунку (E) рис 2.1;
- 2) знаходимо значення функцій на кінцях інтервалу $F(A)$ та $F(B)$;
- 3) проводимо перевірку наявності кореня (X) на вибраному інтервалі, якщо $F(A) \cdot F(B) < 0$, то корені є, якщо, навпаки, $F(A) \cdot F(B) > 0$, то коренів немає і необхідно повернутися до пункту 1 та задати інший інтервал для пошуку коренів;
- 4) з використанням формули (2.1) методу половинного ділення організуємо рух за аргументом X :

$$X = \frac{A + B}{2}. \quad (2.1)$$

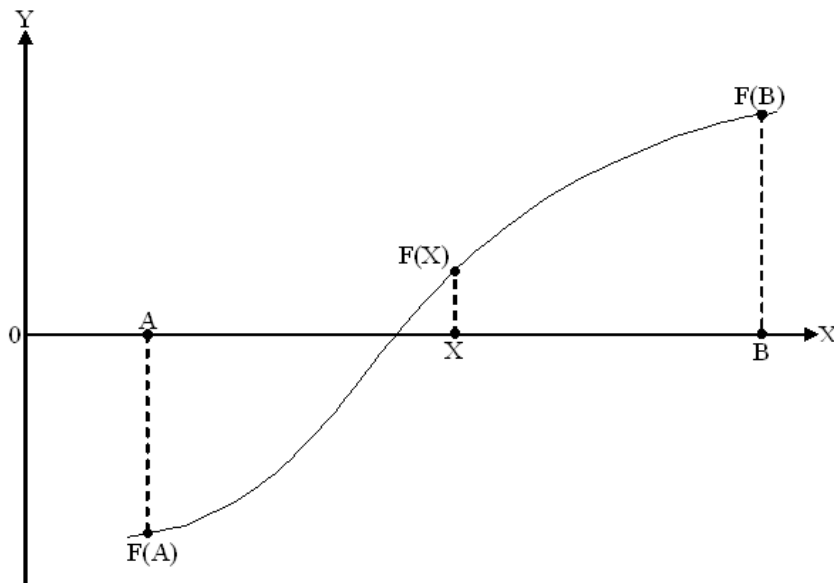


Рисунок 2.1 – Функціональна залежність для визначення коренів

5) розраховуємо значення функції у точці X ($F(X)$) і визначаємо наївність кореня на новому інтервалі, шляхом перемноження значень функцій:

$$F(A) \cdot F(X) < 0 \text{ – корінь на відрізку } AX \text{ є,}$$

$$F(X) \cdot F(B) > 0 \text{ кореня на відрізку } XB \text{ немає;}$$

6) обираємо відрізок AX і присвоюємо $B = X$;

7) порівнюємо довжину відрізка AB з заданою точністю $|A - B| < E$ та, якщо умова виконується, припиняємо розрахунок, друкуємо його, а якщо ні, повертаємося до пункту 4.

2.1.2. Приклади розв'язання задач

Задача 2.1. Розрахунок ступеня полімеризації азоту (IV) оксиду

Полімеризація оксиду (IV) азоту проходить згідно з реакцією



Константа рівноваги визначається таким рівнянням:

$$K_p = \frac{4 \cdot C_{\text{NO}_2} \cdot P \cdot (1 - \alpha)^2}{(1 - C_{\text{NO}_2} \cdot \alpha) \cdot \alpha}, \quad (2.3)$$

де C_{NO_2} – концентрація NO_2 , ч. од.;

P – тиск, ат;

T – температура, К;

α – ступінь полімеризації, ч. од.

Залежність константи рівноваги від температури виражається рівнянням:

$$\lg K_p = -\frac{2866}{T} + \lg T + 6,25. \quad (2.4)$$

Завдання: визначити ступінь полімеризації α залежно від T і P методом половинного ділення за таких умов:

$T = 303, 323$ та 343 К

$P = 1, 3, 5, 7$ ат

$C_{\text{NO}_2} = 8$ та $10,7$ %.

У таблиці 2.1 наведено основні величини, які необхідні для розрахунку ступеня полімеризації методом половинного ділення, та їх позначення в програмі.

Таблиця 2.1 – Ідентифікатори до програми 2.1

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
P	Тиск, ат	P
C_{NO_2}	Концентрація NO_2 , ч. од.	Ano2
T	Температура, К	t
α	Ступінь перетворення, ч. од.	XX

Закінчення табл. 2.1

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
K_p	Константа рівноваги	K_p
A	Початкове значення інтервалу	a_n
B	Кінцеве значення інтервалу	b_n
e	Точність розрахунку	ϵ

Програма 2.1

```
using System;

namespace Polovunne_dilenniy1
{
    class Program
    {
        //Оголошення глобальних змінних
        static double ano2;
        static double kp;
        static double[] p;
        static int j;

        //Початкова функція
        static double fun(double x)
        {
            return 4 * ano2 * p[j] * Math.Pow((1 - x), 2) / ((1 -
ano2 * x) * x) - kp;
        }

        //Метод половинного ділення
        static double ps(double an, double bn, double eps)
        {
            double a = an; double b = bn; double c;
            //якщо функція на кінцях відрізка має однакові знаки,
            //тоді на данному відрізку коренів немає або їх декілька
```

```

    if (fun(a) * fun(b) > 0)
        throw new Exception(" На відрізку немає коренів ");
    do
    {
        c = (a + b) / 2;
        if (Math.Abs(fun(c)) < 0.001)
            break;
        if (fun(a) * fun(c) < 0)
            b = c;
        else
            a = c;
    } while (Math.Abs(b - a) >= eps); //Умова продовження
                                     // пошуку коренів

    return c;
}

```

```

static void Main(string[] args)
{
    double[] t = new double[3] { 303, 323, 343 };
    p = new double[4] { 1, 3, 5, 7 };
    double[] Ano2 = new double[2] { 0.08, 0.107 };
    double[,] XX = new double[3, 4];
    double X;
    double an = 0.01; double bn = 0.99; double eps = 0.001;
    for (int k = 0; k < 2; k++)
    {
        ano2 = Ano2[k];
        for (int i = 0; i < 3; i++)
        {
            kp = Math.Pow(10, (-2866.0 / t[i] +
                Math.Log(t[i]) / Math.Log(10) + 6.251));
            for (j = 0; j < 4; j++)
            {
                try
                {
                    //Виклик методу половинного ділення
                    X = ps(an, bn, eps);
                }
            }
        }
    }
}

```

```

        XX[i, j] = X;
    }
    catch (Exception e)
    {
        Console.WriteLine(e.Message);
    }
}
}
Console.WriteLine();
Console.WriteLine("Ступінь перетворення NO2");
Console.WriteLine("Концентрація NO2 = {0:F3}", ano2);
Console.WriteLine(":-----:");
Console.Write(":   t/p : ");
for (j = 0; j < 4; j++)
{
    Console.Write(" {0,5} ", p[j]);
}
Console.WriteLine();
for (int i = 0; i < 3; i++)
{
    Console.WriteLine(":-----:");
    Console.Write("{0,7} :", t[i]);
    for (j = 0; j < 4; j++)
    {
        Console.Write("{0,7:F3}", XX[i, j]);
    }
    Console.WriteLine();
}
Console.WriteLine(":-----:\n");
}
    Console.ReadLine();
}
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 2.2.

file:///D:/ProgramVS/Polovunne_dilennyi1/Polovunne_dilennyi1/bin/Debug/Polovunne_dilennyi1.E...				
Ступінь перетворення NO ₂				
Концентрація NO ₂ = 0,080				
t/p :	1	3	5	7
303 :	0,479	0,652	0,718	0,756
323 :	0,243	0,425	0,512	0,568
343 :	0,097	0,220	0,298	0,355
Ступінь перетворення NO ₂				
Концентрація NO ₂ = 0,107				
t/p :	1	3	5	7
303 :	0,531	0,693	0,754	0,787
323 :	0,289	0,478	0,563	0,616
343 :	0,124	0,266	0,350	0,407

Рисунок 2.2 – Результати розв'язання задачі 2.1

Аналіз результатів розрахунку

Побудуємо графіки залежностей ступеня перетворення NO₂ на N₂O₄ від тиску та температури при концентрації NO₂ 8 % та 10,7 % (рис. 2.3).

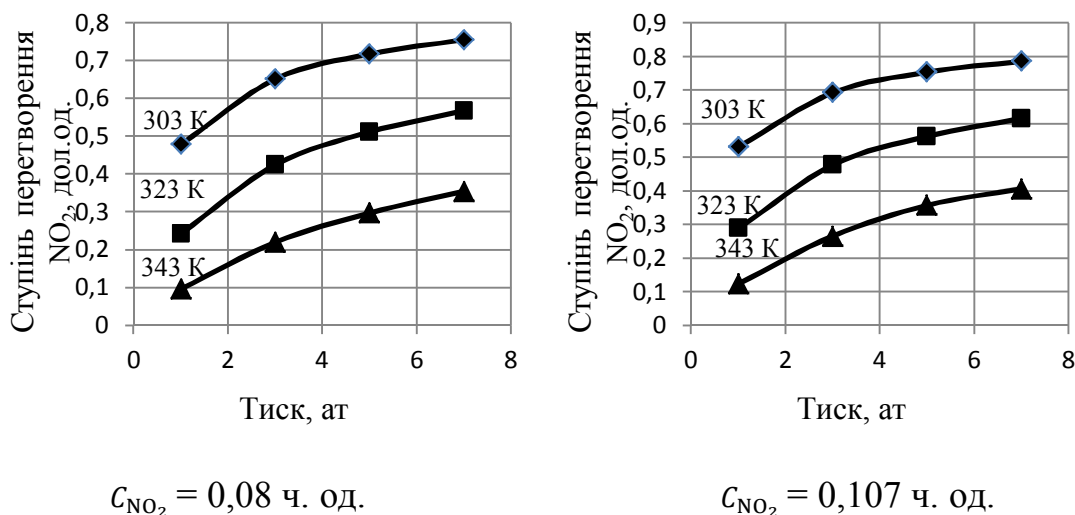


Рисунок 2.3 – Залежність ступеня перетворення NO₂ на N₂O₄ від тиску та температури

Аналіз даних, що наведено на рис. 2.3, показує, що зі збільшенням тиску з 1 до 7 ат при $C_{\text{NO}_2} = 0,08$ ч. од. ступінь перетворення підвищується з 47,9 % до 75,6 % за температури 303 К і зменшується до 35,5 % при тиску 7 ат та підвищення температури до 343 К. Підвищення концентрації з 0,08 до 0,107 ч. од. підвищує ступінь перетворення з 35,5 до 40,7 % під тиском 7 ат.

Висновок: проведено розрахунок ступеня полімеризації азоту (IV) оксиду методом половинного ділення при різних температурах та тисках.

Аналіз розрахунків показав залежність ступеня перетворення NO_2 від тиску та температури.

Задача 2.2. Розрахунок рівноважного ступеня перетворення реакції синтезу аміаку

Процес синтезу аміаку перебігає за реакцією



Рівноважний склад суміші визначається такими рівняннями:

$$K_p = \frac{x_p(2 - x_p)}{(1 - x_p)^2}; \quad (2.6)$$

$$C_{\text{N}_2} = 0,5 - 0,5 \cdot x_p; \quad (2.7)$$

$$C_{\text{N}_2} = 1,5 - 1,5 \cdot x_p. \quad (2.8)$$

Розрахувати рівноважний ступінь перетворення за таких умов:

$$T = 600 \text{ К} \quad P = 300 \text{ ат} = 30 \text{ МПа} \quad K_p = 3,54$$

У таблиці 2.2 наведено основні величини, які необхідні для розрахунку рівноважного ступеня перетворення в реакції синтезу аміаку та їх позначення в програмі.

Таблиця 2.2 – Ідентифікатори до програми 2.2

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
P	Тиск, ат	P
C_{NO_2}	Концентрація N_2 , ч. од.	Cn2
C_{H_2}	Концентрація H_2 , ч. од.	Ch2
T	Температура, К	t
x_p	Ступінь перетворення, ч. од.	X

Програма 2.2

```
using System;

namespace Polovunne_dilenniy2
{
    class Program
    {
        //Об'ява глобальних змінних
        static double t;
        static double p;
        static double kp;
        static double cn2;
        static double ch2;

        //Початкове рівняння
        static double function(double x)
        {
            double f;
            f = (x * (2 - x)) / (Math.Pow((1 - x), 2)) - kp;
            return f;
        }

        //Метод половинного ділення
        static double ps(double an, double bn, double eps)
        {
            double a = an; double b = bn; double c;
```

```

//Якщо функція на кінцях відрізка має однакові знаки,
//тоді на даному відрізку коренів немає або їх кілька
if (function(a) * function(b) > 0)
    throw new Exception(" На відрізку немає коренів ");
do
{
    c = (a + b) / 2;
    if (Math.Abs(function(c)) < 0.001)
        break;
    if (function(a) * function(c) < 0)
        b = c;
    else
        a = c;
}
while (Math.Abs(b - a) >= eps); //Умова продовження
//пошуку кореня
return c;
}

```

```

static void Main(string[] args)
{
    //Інтервал пошуку коренів рівняння
    double an = 0.01; double bn = 0.99;
    double eps = 0.001; //Точність пошуку коренів рівняння
    t = 600.0; p = 30.0; kp = 3.54;
    double x;
    try
    {
        //Виклик методу половинного ділення
        x = ps(an, bn, eps);
        cn2 = 0.5 - 0.5 * x;
        ch2 = 1.5 - 1.5 * x;
        Console.WriteLine("Тиск Рівноважний ступінь
перетворення");
        Console.WriteLine("{0:F2}          {1:F4}", p, x);
    }
    catch { }
}

```

```

        Console.WriteLine("Рівноважний склад суміші");
        Console.WriteLine("C(N2)          C(H2)");
        Console.WriteLine("{0:F4}          {1:F4}", cn2, ch2);
    }
    catch (Exception e)
    {
        Console.WriteLine(e.Message);
    }
    Console.ReadLine();
}
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 2.4.

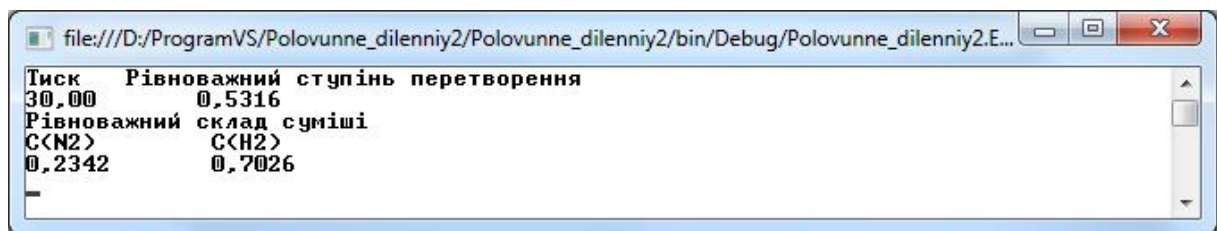


Рисунок 2.4 – Результати розв’язання задачі 2.2

Аналіз результатів розрахунку

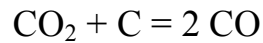
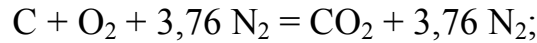
Рівноважний ступінь перетворення азоту та водню під тиском 30 МПа та температури 600 К становить 53,16 %.

Після реакції рівноважна суміш містить $C_{N_2} = 23,42 \%$, а $C_{H_2} = 70,26 \%$.

Висновок: проведено розрахунок рівноважного ступеня перетворення реакції синтезу аміаку методом половинного ділення при різних температурах.

2.1.3. Завдання для самостійної роботи

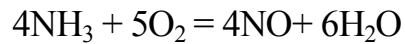
1. Визначити парціальний тиск компонентів газу, який отримують у результаті газифікації твердого палива при температурі 800°C та тиску 0,1 МПа. Константа рівноваги дорівнює $K_p = 7,58$.



$$p_{CO_2} = \frac{p_{CO}^2}{K_p}; \quad p_{N_2} = 3,76 \cdot p_{CO_2} + 1,88 \cdot p_{CO}; \quad \frac{4,76 \cdot p_{CO}^2}{K_p} = P - 2,88 \cdot p_{CO},$$

де $p_{CO_2}, p_{CO}, p_{N_2}$ – парціальні тиски CO_2, CO та N_2 , відповідно.

2. У процесі окиснення аміаку

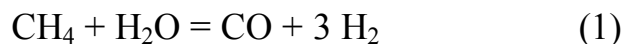


залежність ступеня окиснення аміаку від тиску має такий вигляд:

$$\alpha = 0,97 + 0,46 \cdot 10^{-2} \cdot P - 0,036 \cdot P^2.$$

Визначити тиск, при якому досягається ступінь окиснення $\alpha = 0,93$ ч. од .

3. Визначити парціальний тиск компонентів газу, що отримують у результаті перебігу реакцій при температурі 900°C та тиску 2 МПа.



$$\frac{2 \cdot A}{K_{P_1}} \cdot p_{\text{CO}}^2 + \left[A + (A - 1) \cdot \frac{K_{P_2}}{K_{P_3}} \cdot p_{\text{H}_2} \right] \cdot p_{\text{CO}} = \left(\frac{2 \cdot K_{P_3}}{K_{P_1} \cdot K_{P_2}} \cdot p_{\text{H}_2} + 1 \right) \cdot p_{\text{H}_2};$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{K_{P_2}}{K_{P_3}} \cdot p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}; \quad p_{\text{CO}_2} = \frac{p_{\text{CO}}^2}{K_{P_3}}; \quad p_{\text{CH}_4} = \frac{K_{P_3}}{K_{P_1} \cdot K_{P_2}} \cdot p_{\text{H}_2}^2;$$

$$p_{\text{N}_2} = B \cdot (2 \cdot p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}),$$

де $K_{P_1}, K_{P_2}, K_{P_3}$ – константи рівноваги реакцій (1 – 3) відповідно;

$p_{\text{CO}_2}, p_{\text{CO}}, p_{\text{H}_2}, p_{\text{CH}_4}, p_{\text{N}_2}, p_{\text{H}_2\text{O}}$ – рівноважні парціальні тиски компонентів газу;

A – відношення $\text{H}_2 : \text{O}_2$ у рівноважному складі;

B – відношення $\text{N}_2 : \text{O}_2$ у рівноважному складі;

Умови: $K_{P_1} = 2473$; $K_{P_2} = 1,28$; $K_{P_3} = 34,03$; $A = 0,5$; $B = 0,25$;

$p_{\text{H}_2} = 0,48$ МПа.

4. Визначити спрямованість перебігу реакції $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2$ та встановити температуру початку або закінчення її перебігу, при якій $\Delta G_T = 0$.

$$\Delta G_T = 4077,6 \cdot 1/T + 3,7 \cdot \lg T - 11,38 \cdot 10^{-4} \cdot T + 1310,8 \cdot 1/T^2 + \\ + 134,2 \cdot 10^{-9} \cdot T^2 - 4,394$$

5. Визначити спрямованість перебігу реакції $\text{CH}_4 = 2 \text{H}_2 + \text{C}$ та встановити температуру початку або закінчення її перебігу, при якій $\Delta G_T = 0$.

$$\Delta G_T = 58258,74 - 124,96 \cdot T \cdot \lg T + 24,84 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 3,893 \cdot 10^5 \cdot 1/T - \\ - 1,86 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 83,38 \cdot T.$$

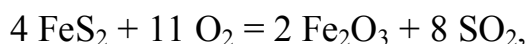
6. Визначити спрямованість перебігу реакції $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{C}$ та встановити температуру початку або закінчення її перебігу, при якій $\Delta G_T = 0$.

$$\Delta G_T = -131984 + 19,67 \cdot T \cdot \lg T - 3,81 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 4,251 \cdot 10^5 \cdot 1/T + 83,38 \cdot T.$$

7. Визначити спрямованість перебігу реакції $2 \text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ та встановити температуру початку або закінчення її перебігу, при якій $\Delta G_T = 0$.

$$\Delta G_T = -179570 - 10,29 \cdot T \cdot \lg T - 2,56 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 8,5 \cdot 10^5 \cdot 1/T + 216,14 \cdot T.$$

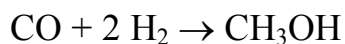
8. Визначити температуру, при якій тепловий ефект реакції дорівнює 3448,6 кДж/моль:



якщо відомо, що він визначається за формулою

$$\Delta H^T = -801,790 - 14,98 \cdot T - 0,002 \cdot T^2 + 5,22 \cdot 10^5 / T.$$

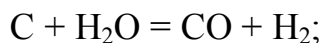
9. Визначити рівноважний вихід метанолу:



$$K_p = \frac{(1 - X_p)(2 - X_p)^2}{X_p(1 - 0,4 \cdot X_p)}$$

Умови: $K_p = 1,975$.

10. Визначити рівноважний вихід вуглецю (II) оксиду в процесі газифікації кам'яного вугілля водяною парою при 500 та 700 °С.

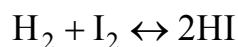


$$K_P = \frac{X_P^2}{(1 - 2 \cdot X_P)};$$

$$\lg \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}} \right) = 1,67 \text{ при } t = 500 \text{ } ^\circ\text{C};$$

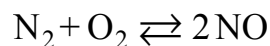
$$\lg \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}} \right) = -0,13 \text{ при } t = 700 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

11. У реакції синтезу HI константа рівноваги $K_P = 50$



Розрахувати кількість молей водню для взаємодії з молем йоду при перетворенні на 90 % в HI при температурі $T = 444 \text{ } ^\circ\text{C}$.

12. У реакції синтезу оксиду(II) азоту із повітря константа рівноваги має такий вигляд:



$$K_P = \frac{x_p^2}{(\text{N}_2 - 0,5 \cdot x_p) \cdot (\text{O}_2 - 0,5 \cdot x_p)};$$

$$\lg K_P = -9452 / T + 1,084 .$$

Розрахувати рівноважний вихід NO залежно від температури:

$$T = 2552; 2752; 2952; 3152, \text{ K}$$

$$\text{N}_2 = 79 \% \text{ об.} \quad \text{O}_2 = 21 \% \text{ об.}$$

$$\text{N}_2 = 20 \% \text{ об.} \quad \text{O}_2 = 80 \% \text{ об.}$$

$$\text{N}_2 = 60 \% \text{ об.} \quad \text{O}_2 = 40 \% \text{ об.}$$

13. Визначити ступінь окиснення NO та її залежність від температури і початкової концентрації NO:

$$\lg K_p = -5729/T + 1,751 \cdot \lg T - 0,005 \cdot T + 2,836$$

$$K_p = \frac{(1-x)^2 (b-a \cdot x)}{x^2 \cdot (1-a \cdot x)},$$

де T – температура процесу;

x – ступінь окиснення;

a – початкова концентрація NO;

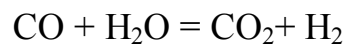
b – початкова концентрація O₂.

Умови: $T = 300; 400; 500; 600; 700 \text{ K}$;

$a = 0,04; 0,05; 0,06; 0,07 \text{ мол. частки}$;

$b = 0,1 \text{ мол. частки}$.

14. Визначити рівноважний ступінь в реакції конверсії CO



Константа рівноваги визначається за такими рівнянням:

$$K_p = \frac{(\text{H}_2 + \text{CO} \cdot a_p) \cdot (\text{CO}_2 + \text{CO} \cdot a_p)}{(\text{H}_2\text{O} - \text{CO} \cdot a_p) \cdot (\text{CO} - \text{CO} \cdot a_p)}.$$

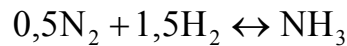
Концентрації компонентів:

CO – 8 %, CO₂ – 14 %, H₂ – 60 %, H₂O – 18 %

$$\lg K_p = -\frac{2059}{T} + 1,59 \lg T - 1,8 \cdot 10^{-3} \cdot T + 5,65 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 1,53$$

$T = 673 \text{ K}$, a_p – рівноважний вихід, ч. од.

15. Визначити вміст компонентів (мольні частки) у рівноважній суміші для реакції синтезу аміаку



Рівняння для розрахунків мольних часток компонентів такі:

$$Z_p = \frac{x}{1 - (x - n'_{\text{NH}_3})}; \quad N_{\text{N}_2} = \frac{n'_{\text{N}_2} - 0,5 \cdot (x - n'_{\text{NH}_3})}{1 - (x - n'_{\text{NH}_3})}; \quad N_{\text{H}_2} = \frac{n'_{\text{H}_2} - 1,5 \cdot (x - n'_{\text{NH}_3})}{1 - (x - n'_{\text{NH}_3})};$$

$$N_{\text{Ar}} = \frac{n'_{\text{Ar}}}{1 - (x - n'_{\text{NH}_3})}; \quad N_{\text{CH}_4} = \frac{n'_{\text{CH}_4} - 1,5 \cdot (x - n'_{\text{NH}_3})}{1 - (x - n'_{\text{NH}_3})},$$

де Z_p , N_{N_2} , N_{H_2} , N_{Ar} , N_{CH_4} – рівноважні концентрації NH₃, N₂, H₂, Ar, CH₄ відповідно мольні частки.

Склад газу на вході, % об:

$$n'_{\text{NH}_3} = 3,24; \quad n'_{\text{N}_2} = 20,24; \quad n'_{\text{H}_2} = 62,08; \quad n'_{\text{Ar}} = 4,08; \quad n'_{\text{CH}_4} = 10,36.$$

Тиск процесу $P = 27 \text{ МПа}$, константа рівноваги $K_p = 0,0501$.

$$K_p = \frac{x \cdot [1 - (x - n'_{\text{NH}_3})]}{P \cdot [n'_{\text{N}_2} - 0,5 \cdot (x - n'_{\text{NH}_3})]^{0,5} \cdot [n'_{\text{H}_2} - 1,5 \cdot (x - n'_{\text{NH}_3})]^{1,5}},$$

де x – рівноважний вміст аміаку в суміші, моль;

$x - n'_{\text{NH}_3}$ – число молів аміаку, що утворюється в результаті реакції,

моль;

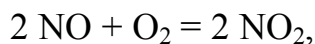
$1 - (x - n'_{\text{NH}_3})$ – сумарне число молей у рівноважній суміші, моль.

16. Розрахувати температуру синтезу NH_3

$$\lg \sqrt{K_p} = -(2074,8 / T) + 2,4943 \cdot \lg T + \beta T - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + i$$

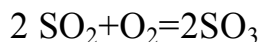
$$\sqrt{K_p} = 112 \quad \beta \cdot 10^4 = 10,856 \quad i = -3,059$$

17. Визначити температуру, при якій константа рівноваги дорівнює 0,0176:



$$\lg K_p = -5729/T + 1,751 \cdot \lg T - 0,005 \cdot T + 2,836.$$

18. Розрахувати рівноважний ступінь окиснення:



$$K_p = \frac{x}{(1-x)} \sqrt{\frac{1-0,5a \cdot x}{p(b-0,5ax)}}$$

$$p=1; \quad K_p = \frac{5074,81}{T} - 4,8177$$

$$T = 673 - 773 - 873; \quad a = 0,1; \quad b = 0,11$$

19. Визначити тиск P_3 після другого ступеня 3-ступеневого компресора, який використовується для стиснення природного газу до 30 ат. Продуктивність компресора 2100 кмоль/год.

$$W = V \cdot R \cdot T_1 \cdot \left(\frac{k-1}{k} \right) \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} + \left(\frac{P_3}{P_2} \right)^{\frac{k-1}{k}} + \left(\frac{P_4}{P_3} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 3 \right],$$

де V – кількість газу, що стискується; $V = 2100$ кмоль/годину;
 T_1 – температура газу, що подається на стискання, $T_1 = 300$ К;
 k – показник адіабати, $K = 1,4$;
 $P_1 = 0,98$; $P_2 = 4,0$; $P_4 = 30$ ат.

20. Розрахувати ступінь окиснення NO киснем за таким рівнянням:

$$k \cdot \tau \cdot P^2 \cdot C_{\text{NO}}^2 = \frac{1}{(b-a)^2} \cdot \left[\frac{\alpha \cdot (b-a)}{(1-\alpha) \cdot a} + 2,3 \cdot \lg \frac{1-\alpha}{1 - \frac{a}{b} \cdot \alpha} \right],$$

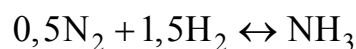
$$K_{p,t} = 4,2 \cdot \frac{705 - (T - 273)}{36 + (T - 273)},$$

де $K_{p,t}$ – константа швидкості окиснення NO;
 p – тиск, дорівнює 0,716 МПа;
 τ – час окиснення, дорівнює 3 с;
 b – початкова об'ємна частка кисню, дорівнює 0,035 ч. о.;
 a – початкова об'ємна частка оксиду нітрогену (II), ч. о., $a = \frac{C_{\text{NO}}}{2}$;

$C_{\text{NO}} = 0,01$ ч. о.

T – температура процесу, $T = 343$ К.

21. Визначити, при якому загальному тиску газової суміші рівноважна концентрація аміаку в суміші азоту та водню становить 10,61 %.



Для розрахунку значень константи рівноваги K_p використовуємо рівняння

$$\lg K_p = \frac{2074,8}{T} - 2,49431gT - \beta \cdot T + 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - I + 1,$$

де T – температура, $T = 773$ К;

β – коефіцієнт, що залежить від тиску, $\beta = 1,256 \cdot 10^4$;

I – константа інтегрування, $I = -2,113$.

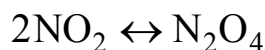
Рівноважна концентрація визначається за таким рівнянням:

$$Z_p = 1 + \frac{1.54}{K_p \cdot P} - \sqrt{\left(1 + \frac{1.54}{K_p \cdot P}\right)^2 - 1},$$

де Z_p – рівноважна концентрація аміаку, мольні частки;

P – загальний тиск газової суміші, МПа.

22. Визначити парціальний тиск NO_2 після проведення реакцій:



$$3 \cdot K_1 \cdot x^3 + \frac{2x^2}{K_3} + x = 3a + b + 2c,$$

де $K_1 = 456$; $K_3 = 0,128$;

$C_{\text{NO}} = a = 2\%$ об.;

$C_{\text{NO}_2} = b = 4,7\%$ об.;

$C_{\text{N}_2\text{O}_4} = c = 1,8\%$ об.

$x = ?$

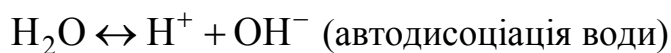
23. Знайти молярну концентрацію речовини гідроген (1+) іонів та pH 0,0087 М водного розчину флуоридної кислоти (HF) за 25 °С.

Дано:

$$C(\text{HF}) = 0,0087 \text{ моль/дм}^3, \quad t = 25$$

$$\text{pH} = ? \quad [\text{H}^+] = ?$$

Процес дисоціації



$$K_{\text{HF}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{F}^-]}{[\text{HF}]}, \quad K_{\text{дHF}} = 6.2 \cdot 10^{-4},$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-], \quad K_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \cdot 10^{-14} \left(\text{моль/дж}^3 \right)^2.$$

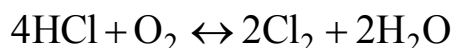
Позначимо: $[\text{H}^+] = x$;

Після перетворень рівняння наступне:

$$C(\text{HF}) = x \cdot \left(x - 1 \cdot 10^{-14} / x \right) / 6.2 \cdot 10^{-4} + x - 1 \cdot 10^{-14} / x$$

$$x = ?$$

24. Для окиснення хлороводню за реакцією



використовували суміш, яка містить об. % : $\text{O}_2 - 32,4$; $\text{HCl} - 67,6$.

Реакція перебігає при $P = 0,1 \text{ МПа}$. На момент рівноваги газ містить 31,4 % хлору.

Розрахувати рівноважний ступінь перетворення кисню, склад рівноважної суміші та значення константи рівноваги. Для знаходження X_p використовуємо таке рівняння:

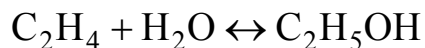
$$C_{\text{Cl}_2} = \frac{\nu_{\text{Cl}_2} / \nu_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{O}_2} \cdot x_p}{1 + \Delta \nu / \nu_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{O}_2} \cdot x_p},$$

де $\Delta \nu$ – зміна кількості речовин у реакції

$$\Delta \nu = \sum \nu_i = \nu_{\text{H}_2\text{O}} + \nu_{\text{Cl}_2} - \nu_{\text{HCl}} - \nu_{\text{O}_2}$$

$$x_p, C_{\text{O}_2}, C_{\text{HCl}}, C_{\text{H}_2\text{O}}, K_p = ?$$

25. Визначити вплив надлишку водяної пари в початковій суміші на рівноважний ступінь перетворення в реакції



$$P = 3 \text{ МПа}; \quad K_p = 0.068.$$

Відношення $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_4$ дорівнює $n = 1, 4, 9$.

Позначення:

$$C_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{C_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 (1 - x_p)}{1 - C_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot x_p}; \quad C_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{C_{\text{C}_2\text{H}_4}^0 (n - x_p)}{1 - C_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot x_p}$$

$$C_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{C_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot x_p}{1 - C_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot x_p}; \quad K_p = \frac{x_p (1 - C_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot x_p)}{C_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P (1 - x_p) (n - x_p)}$$

$$n = 1 - C_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,5; \quad n = 4 - C_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,2;$$

$$n = 9 - C_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0,1$$

$$x_p = ?$$

26. Визначити рН розчину недисоційованої кислоти з концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Константа дисоціації $K_d = 1,85 \cdot 10^{-5}$, іонний множник води $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ і залежність їх така:

$$[\text{HA}]_0 = \frac{[\text{H}^+]^2 - K_w}{K_d} - [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$$

$[\text{H}^+]$ – концентрація іонів водню;

K_w – іонний добуток води;

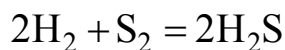
K_d – константа дисоціації;

$[\text{HA}]_0$ – концентрація недисоційованої кислоти, моль/дм^3 ;

$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$

$[\text{H}^+] = ?$

27. У реакції



$$C_{\text{H}_2} = 0,84 \text{ моль/дм}^3; \quad C_{\text{S}_2} = 0,17 \text{ моль/дм}^3;$$

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = 0,005 \text{ моль/дм}^3; \quad K_C = 113,7; \quad t = 800.$$

Після реакції концентрація H_2S збільшилась на $x \text{ моль/дм}^3$. Рівняння для визначення x таке:

$$0,5K_C \cdot x^3 + x^2(1 - K_C C_{\text{S}_2} - K_C C_{\text{H}_2}) + x(2C_{\text{H}_2\text{S}} + 2K_C C_{\text{H}_2} \cdot C_{\text{S}_2} + 0,5K_C C_{\text{H}_2}^2) + C_{\text{H}_2\text{S}} - K_C C_{\text{H}_2}^2 \cdot C_{\text{S}_2} = 0.$$

Після перетворень маємо рівняння

$$x^3 - 2,002x^2 + 1,277x = 0,24.$$

$x = ?$

2.2. Метод Ньютона (метод дотичних)

2.2.1. Алгоритм методу

Алгоритм методу ілюструє рис. 2.5.

$$OT = OA - TA \quad (2.9)$$

$$\operatorname{tg} \varphi = PA / TA \quad (2.10)$$

За визначенням похідної геометричний зміст її – це тангенс кута нахилу дотичної, тому

$$\operatorname{tg} \varphi = F'(x_0). \quad (2.11)$$

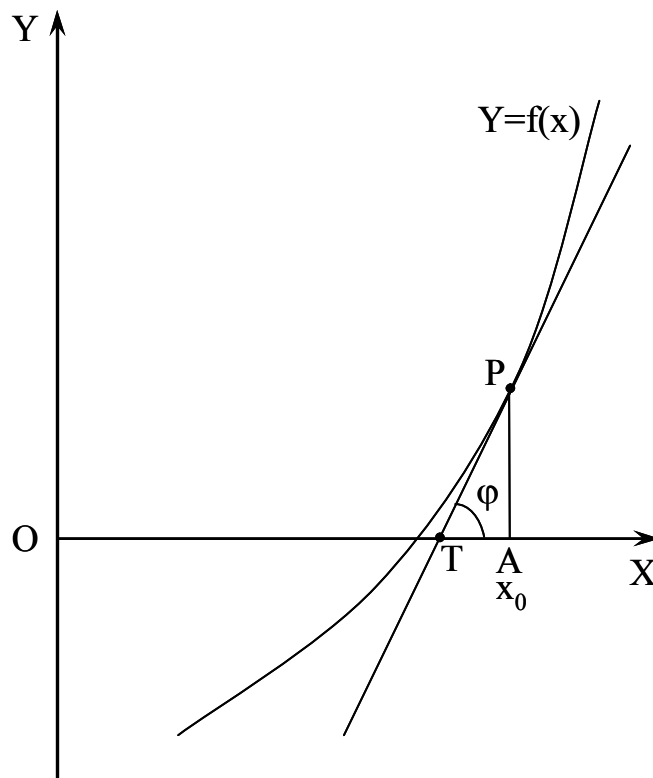


Рисунок 2.5 – Графічне відображення алгоритму методу Ньютона

$$TA = \frac{PA}{F'(x_0)}. \quad (2.12)$$

За визначенням $PA = F(x_0)$

$$x_1 = x_0 - \frac{F(x_0)}{F'(x_0)} \quad (2.13)$$

$$x_{n+1} = x_n - F(x_n)/F'(x_n) \quad (2.14)$$

Для знаходження кореня ітерацію проводять до одержання заданої точності:

$$|x_{n+1} - x_n| \leq E. \quad (2.15)$$

2.2.2. Приклади розв'язання задач

Задача 2.3. Розрахувати ступінь окиснення оксиду азоту (II), що проходить за рівнянням реакції



за таким рівнянням при таких параметрах:

$$k \cdot \tau \cdot P^2 \cdot C_{\text{NO}}^2 = \frac{x}{(1-x) \cdot (b-1)} - \frac{1}{(b-1)^2} \cdot \ln \frac{(b-x)}{b \cdot (1-x)}, \quad (2.17)$$

де b – відношення O_2 до NO , дорівнює 2;

τ – тривалість перебігу реакції, дорівнює 40 с;

P – тиск, дорівнює 1 атм;

k – константа швидкості реакції при вказаних вище умовах, дорівнює 10,7;

C_{NO} – концентрація оксиду азоту (II), дорівнює 0,04 частки одиниці.

Таблиця 2.3. – Ідентифікатори до програми 2.3

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
B	відношення NO/O ₂	b
T	час реакції, с	t
P	тиск, атм	p
K	константа швидкості реакції	K
C_{NO}	концентрація NO, % об.	CNO
x_0	початковий ступінь окиснення оксиду азоту (II)	XN
E	точність розрахунку	eps
H	приріст змінної	h
X	поточний ступінь окиснення оксиду азоту (II)	X1
F	функція	fun(x)
F'	похідна функції	fun1(x)

Програма 2.3

```
using System;

namespace Newton
{
    class Program
    {
        static double b, K, t, p, CNO, h;

        // Початкова функція
        static double fun(double x)
        {
            return x / ((1.0 - x) * (b - 1.0)) - 1.0 / Math.Pow((b - 1.0), 2.0) * Math.Log((b - x) / (b * (1.0 - x))) - K * t * p * p * Math.Pow(CNO, 2.0);
        }
    }
}
```

```

//Обчислення першої похідної
static double fun1(double x)
{
    return (fun(x + 3.0 * h) - 9 * fun(x + 2.0 * h) + 45.0 *
fun(x + h) - 45 * fun(x - h) + 9.0 * fun(x - 2.0 * h) - fun(x - 3.0
* h)) / (60.0 * h);
}

//Метод Ньютона
static double Newton(double xn, double eps)
{
    //xn- початкове значення кореня
    double x1;
    double x0 = xn;
    do
    {
        x1 = x0 - fun(x0) / fun1(x0);
        if (Math.Abs(x1 - x0) < eps) break;
        x0 = x1;
    } while (true);
    return x1;
}

static void Main(string[] args)
{
    double eps, xn, X;
    Console.Write("Введіть відношення O2/NO ? ");
    b = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    Console.Write("Введіть час реакції, с ? ");
    t = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    Console.Write("Введіть тиск, ат ? ");
    p = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    Console.Write("Введіть концентрацію NO, частки одиниць ? ");
    CNO = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    Console.Write("Введіть константу швидкості реакції ? ");
    K = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
}

```



```

        Console.WriteLine("Введіть точність обчислення кореня ? ");
        eps = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
        Console.WriteLine("Введіть початковий ступінь окиснення NO, частки одиниць ? ");
        xn = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
        Console.WriteLine("Введіть значення приросту функції ? ");
        h = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
        //Виклик методу Ньютона
        X = Newton(xn, eps);
        Console.WriteLine();
        Console.WriteLine("Корінь X= {0:F6}", X);
        Console.WriteLine("Функція fun(X) = {0:E5}", fun(X));
        Console.WriteLine("Похідна fun1(X)= {0:F6}", fun1(X));
        Console.ReadLine();
    }
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 2.6.

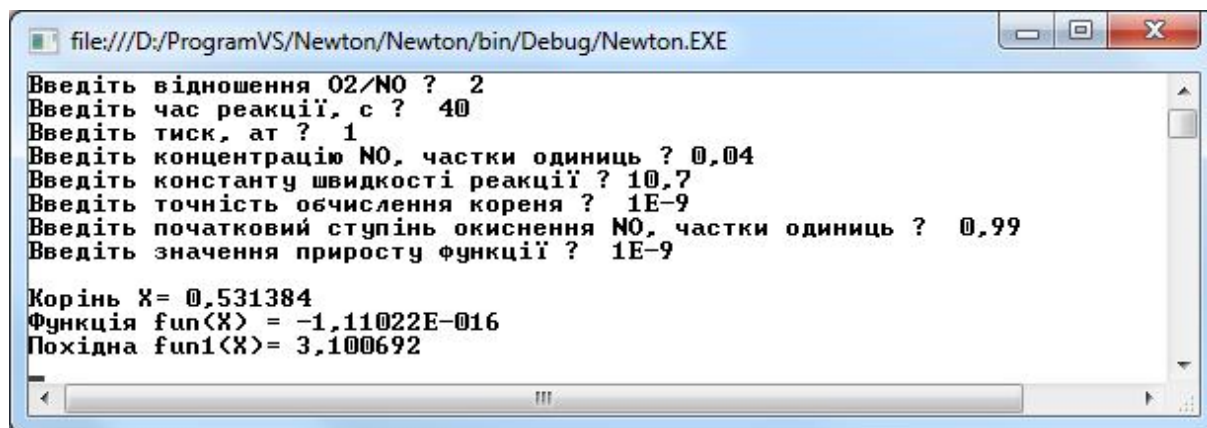


Рисунок 2.6 – Результати розв’язання задачі 2.3

Обговорення одержаних результатів

Ступінь окиснення оксиду азоту (II) дорівнює 53,14 % при атмосферному тиску і тривалості перебігу реакції 40 с, при концентрації NO 4 % об. та відношенні O_2/NO $b = 2$.

2.3. Розв'язання систем нелінійних рівнянь

2.3.1. Алгоритм методу.

Задаємо точність розрахунку, кількість рівнянь, кількість ітерацій та вектор початкових наближень $x_0(1)$, $x_0(2)$, $x_0(3)$.

Формуємо матрицю Якобі, яка складається з похідних за кожним невідомим:

$$\begin{bmatrix} \partial F_1 / \partial x_1 & \partial F_1 / \partial x_2 & \partial F_1 / \partial x_3 & \dots & \partial F_1 / \partial x_n \\ \partial F_2 / \partial x_1 & \partial F_2 / \partial x_2 & \partial F_2 / \partial x_3 & \dots & \partial F_2 / \partial x_n \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \partial F_n / \partial x_1 & \partial F_n / \partial x_2 & \partial F_n / \partial x_3 & \dots & \partial F_n / \partial x_n \end{bmatrix}. \quad (2.18)$$

Для обчислення похідної використовуємо таку формулу:

$$\frac{dF_1}{dx_1} = \frac{f(x_i - H_i) - f(x_i)}{H_i}. \quad (2.19)$$

Складаємо систему лінійних рівнянь та розв'язуємо її методом Гаусса.

Обчислюємо уточнені значення коренів.

Проводимо заключну перевірку розрахунку

$$x_{i(n+1)} = x_{im} + \Delta x_i \quad (2.20)$$

Перевірка закінчення розрахунку

$$\frac{\Delta x_i}{x_i} \leq E \quad (2.21)$$

Сутність методу Гаусса

$$\begin{cases} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + a_{13}x_3 = b_1; & (a) \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + a_{23}x_3 = b_2; & (б) \\ a_{31}x_1 + a_{32}x_2 + a_{33}x_3 = b_3. & (в) \end{cases}$$

Систему приводимо до трикутного вигляду:

$$\begin{cases} x_1 + a'_{12} \cdot x_2 + a'_{13} \cdot x_3 = b'_1 & (г) \\ x_2 + a'_{23} \cdot x_3 = b'_2 & (д) \\ x_3 = b'_3. & (е) \end{cases}$$

Шляхом ділення рівняння (а) на a_{11} та підстановки знайденого значення x_1 в рівняння (б) отримуємо рівняння (д). Аналогічно – рівняння (е), далі зворотним ходом знайдене значення x_3 з рівняння (е) підставимо в (г) та (д).

2.3.2. Приклади розв'язання задач

Задача 2.4. Визначити ступінь конверсії метану (X) за реакцією (2.22), ступінь конверсії CO (Y) за реакцією (2.23) та витрати повітря на 1 м^3 метану (W). Двоступенева конверсія CH_4

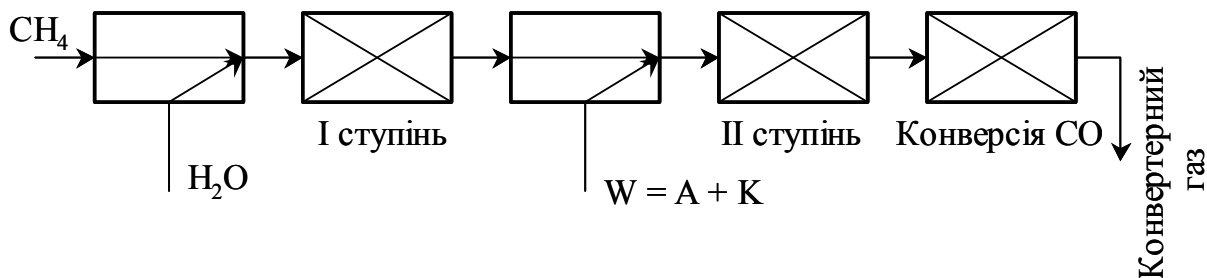


Рисунок 2.7 – Схема двоступінчастої конверсії метану

Сухий газ після конверсії CO має такий масовий склад: $\text{CH}_4 = 0,005$ частки одиниці; $\text{CO} = 0,03$ частки одиниці; співвідношення $\text{H}_2/\text{N}_2 = 3$; А – азот; К – кисень.

Цей процес описується системою з 3-х рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{1 - X}{1 + 3 \cdot X + X \cdot Y + 0,47 \cdot A} = 0,005 \\ \frac{X \cdot (1 - Y)}{1 + 3 \cdot X + X \cdot Y + 0,47 \cdot A} = 0,03 \\ \frac{3 \cdot X - X \cdot Y - 0,53 \cdot A}{A} = 3 \end{cases} \quad (2.24)$$

Необхідно систему (2.24) розв'язати за допомогою методу Ньютона – Рафсона.

У таблиці 2.4 наведено ідентифікатори до програми 2.4.

Таблиця 2.4 – Ідентифікатори до програми 2.4

Змінна	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
N	Кількість рівнянь	n
X	Супінь конверсії CH_4	xarr[0]
Y	Супінь конверсії CO	xarr [1]
A	Кількість азоту	xarr [2]
M	Кількість ітерацій	m
$X_0(1), X_0(2), X_0(3)$	Вектор початкових наближень	xarr [0], xarr [1], xarr [2]
E	Точність розрахунків	e

Програма 2.4

```
using System;

namespace Newton_Raffson
{
```

```

class Program
{
    static int n;
    static double[] b = new double[n];
    static double[] xarr = new double[3];
    static double[] FUN;
    static double s, m, h, e, r;

    static void sdu()
    {
        FUN[0] = 0.005 * (1.0 + 3.0 * xarr[0] + xarr[0] *
xarr[1] + 0.47 * xarr[2]) - (1.0 - xarr[0]);
        FUN[1] = 0.03 * (1.0 + 3.0 * xarr[0] + xarr[0] * xarr[1]
+ 0.47 * xarr[2]) - xarr[0] * (1.0 - xarr[1]);
        FUN[2] = 3.0 * xarr[2] - (3.0 * xarr[0] - xarr[0] *
xarr[1] - 0.53 * xarr[2]);
    }

    static void Main(string[] args)
    {
        Console.Write("Введіть кількість рівнянь ? ");
        n = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
        Console.Write("Введіть точність розрахунку ? ");
        e = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
        FUN = new double[n];
        b = new double[n];
        xarr = new double[n];
        double[,] a = new double[n, n];
        double x;
        s = 0.0;
        m = 50;
        Console.WriteLine("Введіть початкове наближення ");
        for (int i = 0; i < n; i++)
        {
            Console.Write("x0[" + i + "]? ");
            xarr[i] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
        }
    }
}

```

```

do
{
    sdu();
    for (int i = 0; i < n; i++)
    {
        b[i] = -FUN[i];
    }
    for (int j = 0; j < n; j++)
    {
        x = xarr[j];
        h = e * Math.Abs(x);
        xarr[j] = x + h;
        sdu();
        for (int i = 0; i < n; i++)
        {
            a[i, j] = (FUN[i] + b[i]) / h;
        }
        xarr[j] = x;
    }
    s = s + 1;
    if (s == m + 1)
    {
        Console.WriteLine("Корені не знайдені за { 0 } ітерацій", m);
        return;
    }
    for (int i = 0; i < n - 1; i++)
    {
        for (int j = i + 1; j < n; j++)
        {
            a[j, i] = -a[j, i] / a[i, i];
            for (int k = i + 1; k < n; k++)
            {
                a[j, k] = a[j, k] + a[j, i] * a[i, k];
            }
            b[j] = b[j] + a[j, i] * b[i];
        }
    }
}

```

```

    FUN[n - 1] = b[n - 1] / a[n - 1, n - 1];
    for (int i = n - 1; i >= 0; i--)
    {
        h = b[i];
        for (int j = i + 1; j < n; j++)
        {
            h = h - FUN[j] * a[i, j];
        }
        FUN[i] = h / a[i, i];
    }
    r = 0.0;
    for (int i = 0; i < n; i++)
    {
        xarr[i] = xarr[i] + FUN[i];
        if (Math.Abs(FUN[i] / xarr[i]) > e)
            r = 1.0;
    }
    while (r == 1.0);
    for (int i = 0; i < n; i++)
    {
        Console.WriteLine("x[{0}]={1,7:F5}  ", i, xarr[i]);
    }
    Console.ReadLine();
}
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 2.8.

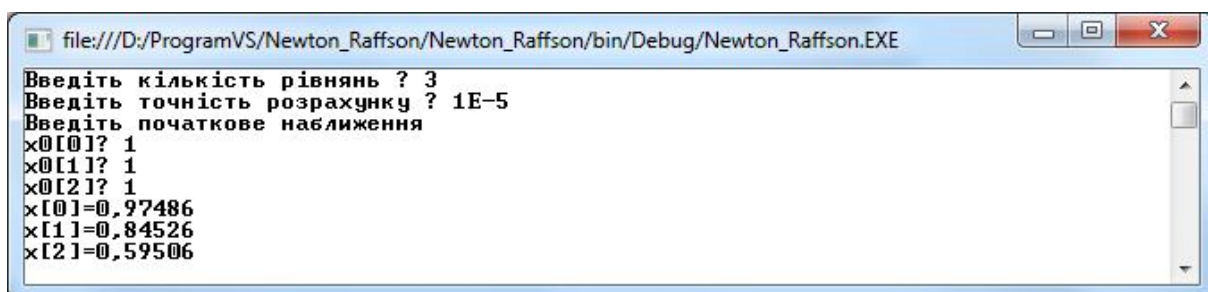


Рисунок 2.8 – Результати розв’язання задачі 2.4

Обговорення одержаних результатів

Таким чином:

ступінь конверсії метану $X = 0,97486$;

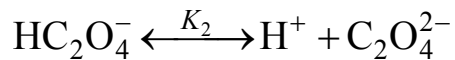
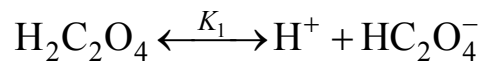
ступінь конверсії оксиду вуглецю $Y = 0,84526$;

витрати повітря на 1 м^3 метану $Z = 0,595$.

$$W = \frac{A}{0,79} = \frac{0,595}{0,79} = 0,753 \text{ м}^3$$

2.4. Завдання для самостійної роботи

1. Знайти рівноважні концентрації іонів H^+ , HC_2O_4^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ в розчині щавлевої кислоти з концентрацією $C = 0,1$ моль/л.



$$K_1 = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}; K_2 = 6,1 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Позначимо:

X – концентрація іонів HC_2O_4^- моль/л,

Y – концентрація іонів $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ моль/л.

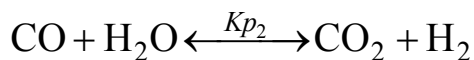
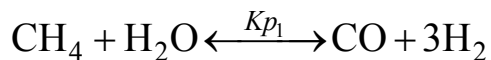
Рівняння для констант дисоціації такі:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]} = \frac{(x + 2y) \cdot x}{C - x - y}, \text{ моль/л (1)}$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}]}{[\text{HC}_2\text{O}_4^-]} = \frac{(x + 2y) \cdot y}{C - x - y}, \text{ моль/л (2)}$$

$$x = ? \quad y = ?$$

2. Визначити рівноважні ступені перетворення в реакціях



α – ступінь перетворення CH_4 , д. од.;

β – ступінь перетворення CO , д.од.

$$Kp_1 = \frac{(\alpha - \beta) \cdot (3\alpha + \beta)^3 \cdot p^2}{(1 - \alpha) \cdot (a - \alpha - \beta) \cdot (1 + a + 2\alpha)^2}$$

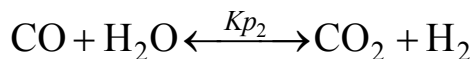
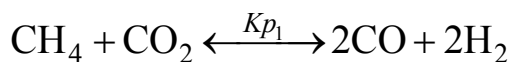
$$Kp_2 = \frac{\beta(3\alpha + \beta)}{(\alpha - \beta) \cdot (a - \alpha - \beta)}$$

$$Kp_1 = 1,175; \quad Kp_2 = 2,275; \quad T = 900\text{K}; \quad p = 5\text{МПа}$$

a – кількість молей $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$

$\alpha - ? \quad \beta - ?$

3. Визначити рівноважні ступені перетворення в реакціях



α – ступінь перетворення CH_4 , ч. од.;

β – ступінь перетворення CO , ч.од.

$$Kp_1 = \frac{(4\alpha^2 - \beta^2) \cdot p^2}{(1 - \alpha) \cdot (a - \alpha + \beta) \cdot (2(1 + \alpha) + a)^2}$$

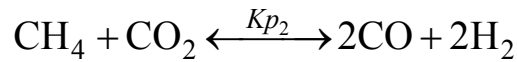
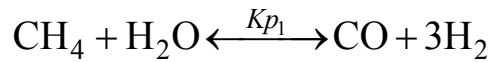
$$Kp_2 = \frac{(a - \alpha + \beta) \cdot (2\alpha + \beta)}{(2\alpha - \beta) \cdot (1 - \beta)}$$

$$T = 900\text{K}; \quad p = 5\text{МПа}; \quad Kp_1 = 1,175; \quad Kp_2 = 2,275;$$

a – кількість молей CO_2

$\alpha - ? \quad \beta - ?$

4. Розрахувати рівноважні ступені перетворення в реакціях



α – ступінь перетворення (1 реакція)

β – ступінь перетворення (2 реакція)

$$Kp_1 = \frac{(\alpha + 2\beta) \cdot (3\alpha + 2\beta)^3 \cdot p}{(1 - \alpha) \cdot (a - \alpha - \beta) \cdot [a + 2(1 + \alpha + \beta)]^2}$$

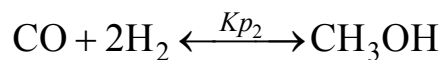
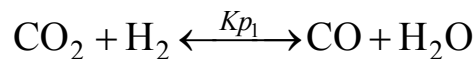
$$Kp_2 = \frac{(\alpha + 2\beta)^2 \cdot (3\alpha + 2\beta)^2 \cdot p^2}{(1 - \beta)(a - \alpha - \beta) \cdot [a + 2(1 + \alpha + \beta)]^2}$$

$$T = 900\text{K}; \quad p = 5\text{МПа}; \quad Kp_1 = 1,175; \quad Kp_2 = 0,516;$$

a – кількість молей CH_4 .

$\alpha - ? \quad \beta - ?$

5. Розрахувати рівноважні ступені



α – ступінь перетворення CO_2 , ч. од.;

β – ступінь перетворення CO , ч. од.

$$K_{p1} = \frac{\alpha(\alpha - \beta)}{(1 - \alpha) \cdot (a - \alpha - 2\beta)}$$

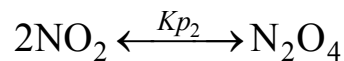
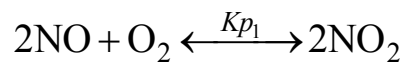
$$K_{p2} = \frac{\beta}{(\alpha - \beta) \cdot \left(\frac{a - \alpha - 2\beta}{1 + a - 2\beta} \right)^2 \cdot p^2}$$

$T = 500 \text{ K}$; $p = 5 \text{ МПа}$; $K_{p1} = 0,0073$; $K_{p2} = 0,0072$;

a – кількість молей CH_4 .

$\alpha - ?$ $\beta - ?$

6. Розрахувати рівноважні ступені



α – ступінь перетворення NO , ч. од.;

β – ступінь перетворення NO_2 , ч. од.

$$K_{p1} = \frac{(1 - \beta + \alpha)^2}{\frac{a - 0,5\alpha}{2 + a - 0,5(\alpha + \beta)}} \cdot P(1 - \alpha)^2$$

$$K_{p2} = \frac{0,5\beta}{\frac{(1 - \beta + \alpha)^2 \cdot P}{2 + a - 0,5(\alpha + \beta)}}$$

$$T = 360 \text{ K}; \quad P = 5 \text{ МПа}; \quad K_{p1} = 28750; \quad K_{p2} = 0,136;$$

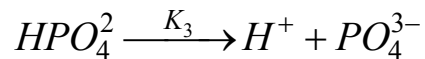
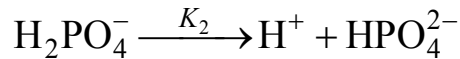
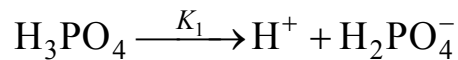
a – кількість молей CH_4 .

$$\alpha - ? \quad \beta - ?$$

7. Розрахувати рівноважні концентрації іонів

H^+ , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} в розчині H_3PO_4 з концентрацією

$$C = 0,1 \text{ моль/дм}^3.$$



$$K_1 = 7,1 \cdot 10^{-3}; \quad K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}; \quad K_3 = 5,0 \cdot 10^{-13}.$$

Позначимо:

$$\text{H}_2\text{PO}_4^- - x;$$

$$\text{HPO}_4^{2-} - y;$$

$$\text{PO}_4^{3-} - z.$$

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}; \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]}; \quad K_3 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{HPO}_4^{2-}]}.$$

$$x = ? \quad y = ? \quad z = ?$$

8. Розрахувати склад і кількість конденсату при охолодженні компонентів коксового газу. $T = 170 \text{ K}$. Рівняння фазової рівноваги

$$K_i = \frac{(y_i - x_i) \cdot L}{(1000 - L) \cdot x_i},$$

де L – кількість конденсату, який утворюється із 1000 м^3 газу, м^3 ;

y_i – початковий вміст відповідного компонента у 1000 м^3 газу, м^3 ;

x_i – вміст відповідного компонента в рідкій фазі, м^3 ;

K_i – константа фазової рівноваги, $K_i = \frac{y_i}{x_i}$

$i = 1, 2, 3 \dots 7$.

1 – H_2 ; 2 – CH_4 ; 3 – CO ; 4 – N_2 ; 5 – C_2H_4 ; 6 – C_3H_6 ; 7 – O_2 .

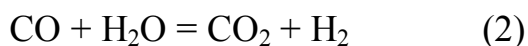
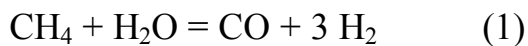
$$L = \sum_{i=1}^7 x_i.$$

Дані для розрахунку наведені нижче.

	Компонент	K_i	$y_i, \text{м}^3$	$y_i, \%$
1	H_2	45,0	600	60
2	CH_4	2,15	250	25
3	CO	9,0	70	7
4	N_2	10,25	51	5.1
5	C_2H_4	0,146	17	1.7
6	C_3H_6	0,007	6	0.6
7	O_2	9,0	6	0.6

$x_i = ?$

9. Водень у промисловості отримують за такими реакціями:



Константи рівноваги описуються рівняннями:

$$K_p^1 = \frac{(x-y) \cdot (3 \cdot x + y)^3 \cdot P^2}{(1-x) \cdot (n-x-y) \cdot (1+n+2 \cdot x)^2};$$

$$K_p^2 = \frac{y \cdot (3 \cdot x + y)}{(x-y) \cdot (n-x-y)};$$

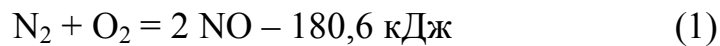
$$\lg K_p^1 = -\frac{9840}{T} + 8,343 \cdot \lg T - 2,059 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,178 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 11,96;$$

$$\lg K_p^2 = \frac{2217,5}{T} + 0,297 \cdot \lg T + 0,3525 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,0508 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 3,26,$$

де T – температура процесу, К;

K_p^1, K_p^2 – константи рівноваги відповідних реакцій.

10. При використанні дугового методу для окиснення азоту повітря при високій температурі ($T = 3300$ К) проходить реакція:



У зв'язку з тим, що синтез оксиду нітрогену (II) із нітрогену та кисню здійснюється в інтервалі високих температур, можлива дисоціація молекул нітрогену та кисню на атоми:



Константи рівноваги для вищезазначених реакцій при $T = 3000$ К відповідно дорівнюють: $K_1 = 1,371 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 1,854 \cdot 10^{-10}$; $K_3 = 1,439 \cdot 10^{-2}$. Визначити рівноважні концентрації NO, N, O, O_2 і N_2 , якщо відомо:

$$K_1 = \frac{X_{\text{NO}}^2}{X_{\text{N}_2} \cdot X_{\text{O}_2}}; K_2 = \frac{X_{\text{N}}^2}{X_{\text{N}_2}}; K_3 = \frac{X_{\text{O}}^2}{X_{\text{O}_2}};$$

$$X_{\text{NO}} + X_{\text{N}} + X_{\text{O}} + X_{\text{O}_2} + X_{\text{N}_2} = 1;$$

$$a = \frac{X_{\text{N}_2} + 0,5 \cdot X_{\text{NO}} \cdot 0,5 \cdot X_{\text{N}}}{X_{\text{O}_2} + 0,5 \cdot X_{\text{NO}} \cdot 0,5 \cdot X_{\text{O}}},$$

де a – співвідношення концентрації нітрогену та кисню у вихідному газі;

$X_{\text{NO}}, X_{\text{N}}, X_{\text{O}}, X_{\text{O}_2}, X_{\text{N}_2}$ – рівноважні концентрації NO, N, O, O₂ та N₂, відповідно.

Контрольні запитання

1. Як пов'язані константа рівноваги, температура і ступінь перетворення?
2. Визначення початкових умов у методі Ньютона. Вибір технологічних параметрів.
3. Вплив межі параметрів на розрахунок функціональної залежності ступеня перетворення від концентрації речовин.
4. Визначити вплив температури, тиску і надлишку водяної пари на ступінь перетворення метану.
5. Розрахуйте теоретичний ступінь перетворення залежно від концентрації в реакції окиснення NO.
6. Залежність спрямованості реакцій від температури. Визначення рівноважного ступеня перетворення.
7. Як впливає вибір точності розрахунку на вибір технологічних параметрів здійснення процесу?
8. Від яких параметрів залежить досягнення рівноважного ступеня перетворення?

3. ЧИСЛОВІ МЕТОДИ ЛІНІЙНОЇ АЛГЕБРИ

3.1. Метод Гаусса–Жордана

3.1.1. Алгоритм методу

Запишемо систему з трьох рівнянь у матричному вигляді

$$A \cdot X = B \quad (3.1)$$

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} b_{14} \\ b_{24} \\ b_{34} \end{vmatrix}, \quad (3.2)$$

де $A(A_{11}, A_{12}, \dots, A_{33})$ – коефіцієнти при невідомих у загальному вигляді:

A_{ij} (i – рядок матриці; j – стовпець матриці);

$X(X_1, X_2, X_3)$ – невідомі в загальному вигляді;

$B(A_{14}, A_{24}, A_{34})$ – стовпець вільних членів у загальному вигляді A_{ik} .

Для знаходження невідомих X_1, X_2, X_3 перетворюємо розширену матрицю до діагонального вигляду шляхом еквівалентних перетворень. Для цього елементи квадратичної матриці по стовпцях ділимо на їх діагональні елементи.

$$Q = A_{ij} / A_{ii} \quad (3.3)$$

При цьому ділення діагональних елементів на самих себе не виконуємо.

Для одержання рядка нової матриці зі стовпцем вільних членів віднімаємо з наступного рядка попередню, помножену на Q цього рядка:

$$A'_{ik} = A_{jk} - A_{ik} \cdot Q, \quad (3.4)$$

де k – фактор продовження рядка.

У результаті одержуємо діагональну матрицю:

$$\begin{vmatrix} A'_{11} & 0 & 0 \\ 0 & A'_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A'_{33} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A'_{14} \\ A'_{24} \\ A'_{34} \end{vmatrix} \quad (3.5)$$

Для знаходження невідомих X_1 , X_2 , X_3 для нової матриці виконуємо ділення вільних членів до відповідного рядка на діагональні елементи:

$$X_1 = \frac{A'_{14}}{A'_{11}}; \quad X_2 = \frac{A'_{24}}{A'_{22}}; \quad X_3 = \frac{A'_{34}}{A'_{33}}. \quad (3.6)$$

3.1.2. Приклади розв'язання задач

Задача 3.1. Визначити корені у наданій системі лінійних рівнянь:

$$\begin{cases} 3 \cdot X_1 + 2 \cdot X_2 + X_3 = 4 \\ X_1 + X_2 - X_3 = 1 \\ X_1 - 2 \cdot X_2 + X_3 = 3 \end{cases} \quad (3.7)$$

Для розв'язання наведеної системи рівнянь використовуємо метод Гаусса–Жордана. У таблиці 3.1 наведено ідентифікатори до програми.

Таблиця 3.1 – Ідентифікатори до програми 3.1

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
x_i	невідомі	$X[i]$
A_{ij}	коефіцієнти при невідомих	$A[i, j]$
k	фактор подовження рядка	k

Програма 3.1

```
using System;

namespace Gauss_Jordano
{
    class Program
    {
        //Метод Гаусса-Жордана
        static double[] ps(double[,] A, int n)
        {
            //n - порядок системи рівнянь
            //оголошення результуючого масиву
            double[] rezult = new double[n];
            double q;
            Console.WriteLine(" Виведення матриці A ");
            for (int i = 0; i < n; i++)
            {
                for (int j = 0; j < n + 1; j++)
                {
                    Console.Write("{0,8:F2} ", A[i, j]);
                }
                Console.WriteLine();
            }
            //Необхідно створити копію матриці A і проводити усі
            //обчислення з нею, оскільки матриця-аргумент (A)
            //зміниться
            double[,] M = new double[n, n + 1];
            for (int i = 0; i < n; i++)
            {
                for (int j = 0; j < n + 1; j++)
                {
                    M[i, j] = A[i, j];
                }
            }
            for (int i = 0; i < n; i++)
            {
                for (int j = 0; j < n; j++)
```

```

        {
            if (j == i)
                continue;
            q = M[j, i] / M[i, i];
            for (int k = 0; k < n + 1; k++)
            {
                M[j, k] = M[j, k] - q * M[i, k];
            }
        }
    }
    for (int i = 0; i < n; i++)
    {
        rezult[i] = M[i, n] / M[i, i];
    }
    return rezult;
}

static void Main(string[] args)
{
    int n;
    Console.Write(" Введіть порядок системи рівнянь ? ");
    n = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
    double[,] A = new double[n, n + 1];
    double[] X = new double[n];
    Console.WriteLine("\n Введення елементів масиву: ");
    for (int i = 0; i < n; i++)
    {
        for (int j = 0; j < n + 1; j++)
        {
            Console.Write(" A[{0},{1}]= ? ", i, j);
            A[i, j] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
        }
        Console.WriteLine();
    }
    //виклик методу Гаусса-Жордана
    X = ps(A, n);
    Console.WriteLine();
    //виведення результуючого масиву

```

```

        for (int i = 0; i < n; i++)
        {
            Console.WriteLine(" X({0})={1:F3}", i, X[i]);
        }
        Console.ReadLine();
    }
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 3.1.

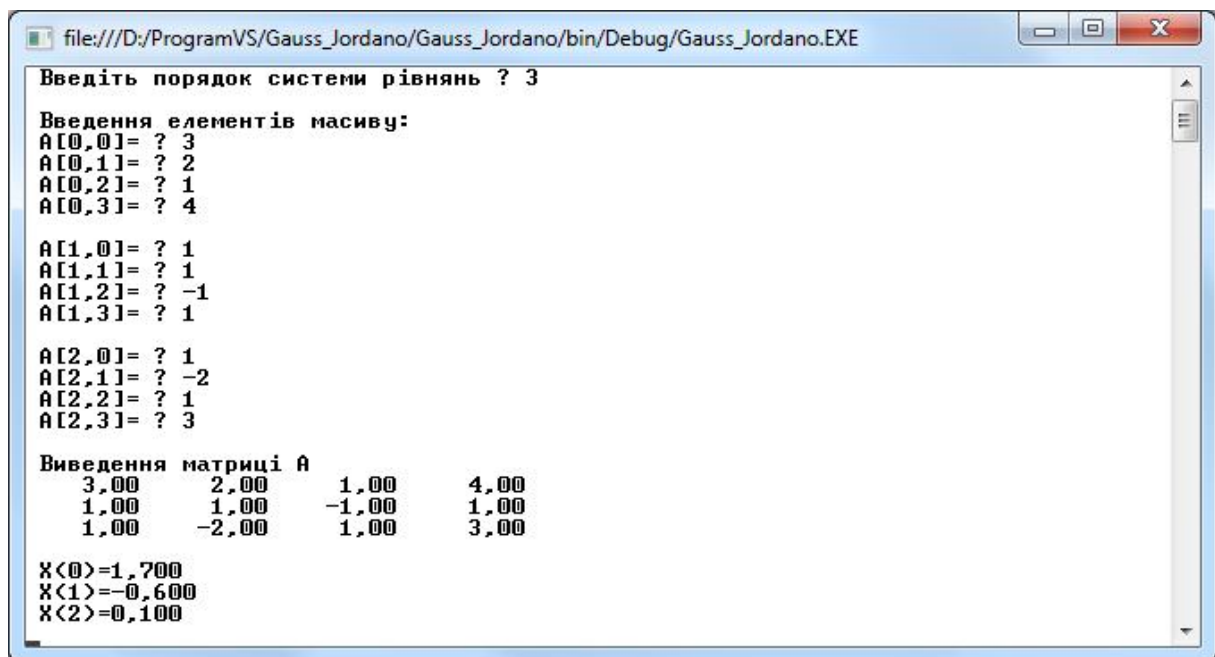


Рисунок 3.1 – Результати розв’язання задачі 3.1

Обговорення одержаних результатів

З використанням методу Гаусса – Жордана було розв’язано систему лінійних рівнянь (3.7) та знайдено корені: $X_1 = 1,70$; $X_2 = -0,60$; $X_3 = 0,10$.

3.2. Метод простих ітерацій

3.2.1. Алгоритм методу

Для розрахунку систем лінійних рівнянь застосуємо метод ітерацій.

Дано рівняння

$$F(x) = 0. \quad (3.8)$$

Метод ітерацій застосуємо, якщо можливо розрахувати це рівняння відповідно X . Одержимо

$$X = f(x). \quad (3.9)$$

Для розв'язання рівняння (3.9) задаємо початкове значення $X = X_0$ та розраховуємо:

$$X_1 = f(x_0). \quad (3.10)$$

Підставимо знайдене X_1 в рівняння (3.10), одержуємо:

$$X_n = f(X_{n-1}), \quad X_2 = f(X_1). \quad (3.11)$$

Розрахунки проводимо до досягнення заданої точності

$$|X_{n+1} - X_n| < E. \quad (3.12)$$

Застосуємо метод ітерації для розрахунку систем лінійних рівнянь ($n = 3$):

$$\begin{cases} A_{11} \cdot X_1 + A_{12} \cdot X_2 + A_{13} \cdot X_3 = b_1 \\ A_{21} \cdot X_1 + A_{22} \cdot X_2 + A_{23} \cdot X_3 = b_2 \\ A_{31} \cdot X_1 + A_{32} \cdot X_2 + A_{33} \cdot X_3 = b_3 \end{cases} \quad (3.13)$$

Розрахуємо наведену систему рівнянь відносно X_1, X_2, X_3 :

$$X_1 = \frac{1}{A_{11}}(b_1 - A_{12} \cdot X_2 - A_{13} \cdot X_3) \quad (3.14)$$

$$X_2 = \frac{1}{A_{22}}(b_2 - A_{21} \cdot X_1 - A_{23} \cdot X_3) \quad (3.15)$$

$$X_3 = \frac{1}{A_{33}}(b_3 - A_{31} \cdot X_1 - A_{32} \cdot X_2) \quad (3.16)$$

Далі задаємо початкові умови за X_1, X_2, X_3 та починаємо обчислювати значення X_1, X_2, X_3 за рівняннями (3.14) – (3.16) і після кожної ітерації проводимо порівняння $|X_1 - X_{10}| < E$, $|X_2 - X_{20}| < E$, $|X_3 - X_{30}| < E$. Якщо так, то друкуємо, якщо ні, переписуємо: $X_{10} = X_1$, $X_{20} = X_2$, $X_{30} = X_3$ і знову повертаємося для розв’язання рівнянь (3.14) – (3.16).

3.2.2. Приклади розв’язання задач

Задача 3.2. Розрахувати систему рівнянь з використанням методу ітерацій

$$\begin{cases} 0,8 \cdot X_1 + 0,1 \cdot X_2 + 0,1 \cdot X_3 = 1840 \\ 0,2 \cdot X_1 + 0,7 \cdot X_2 + 0,1 \cdot X_3 = 1860 \\ 0,05 \cdot X_1 + 0,05 \cdot X_2 + 0,9 \cdot X_3 = 236. \end{cases} \quad (3.17)$$

У таблиці 3.2 наведено ідентифікатори до програми.

Таблиця 3.2 – Ідентифікатори до програми 3.2

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
X_1, X_2, X_3	невідомі	X0, X1, X2
A_{ij}	коефіцієнти при невідомих	$A[i, j]$
b_1, b_2, b_3	коефіцієнти при вільних членах	Вектор правих частин рівнянь системи $b[0], b[1], b[2]$

Програма 3.2

```
using System;

namespace Iteration
{
    class Program
    {
        static void Main(string[] args)
        {
            double X00, X10, X20, eps;
            double X0, X1, X2;
            Console.Write(" Введіть X00=? ");
            X00 = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
            Console.Write(" Введіть X10=? ");
            X10 = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
            Console.Write(" Введіть X20=? ");
            X20 = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
            Console.Write(" Введіть eps= ? ");
            eps = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
            Console.WriteLine(" X00= {0:F2} X10= {1:F2} X20=
{2:F2} ", X00, X10, X20);
            double S = 0;
            const int n = 3;
            double[,] A = new double[n, n]
                { { 0.8, 0.1, 0.1 },
                  { 0.2, 0.7, 0.1 },
                  { 0.05, 0.05, 0.9 } };
            double[] B = new double[n] { 1840, 1860, 236 };
            X0 = X00; X1 = X10; X2 = X20;
            do
            {
                S = S + 1;
                X0 = (B[0] - A[0, 0] * X0 - A[0, 1] * X1 - A[0, 2] *
X2) / A[0, 0] + X00;
                X1 = (B[1] - A[1, 0] * X0 - A[1, 1] * X1 - A[1, 2] *
X2) / A[1, 1] + X10;
```

```

        X2 = (B[2] - A[2, 0] * X0 - A[2, 1] * X1 - A[2, 2] *
X2) / A[2, 2] + X20;
        if (S > 1000)
        {
            Console.WriteLine(" Корені не знайдені за задане
число ітерацій ");
            goto met3;
        }
        if ((Math.Abs(X0 - X00) < eps) && (Math.Abs(X1 -
X10) < eps) && (Math.Abs(X2 - X20) < eps)) goto met4;
        X00 = X0; X10 = X1; X20 = X2;
    } while (true);

    met4:
        Console.WriteLine("\n Корені системи");
        Console.WriteLine(" X0= {0:F2}  X1= {1:F2}  X2= {2:F2}
", X0, X1, X2);
        Console.WriteLine("\n Кількість ітерацій = {0}", S);

    met3:
        Console.ReadLine();
    }
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 3.2.

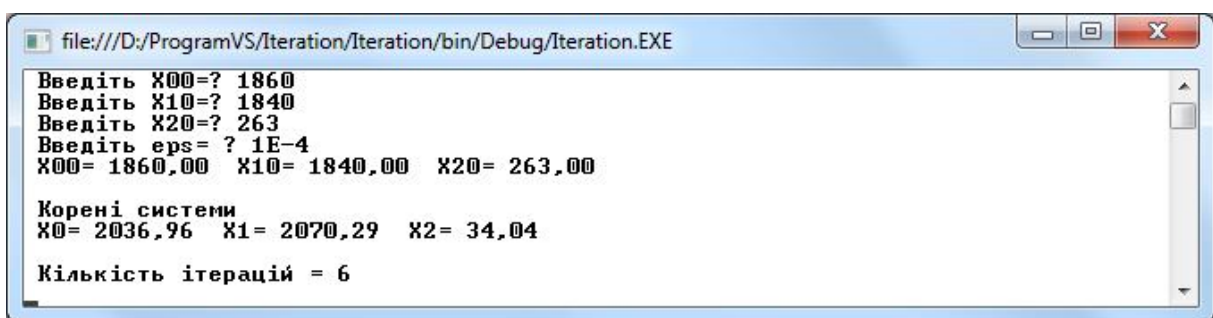


Рисунок 3.2 – Результати розв’язання задачі 3.2

Обговорення одержаних результатів

З використанням семи ітерацій розв’язали систему лінійних рівнянь (3.11): $X_1 = 2036,96$; $X_2 = 2070,29$; $X_3 = 34,05$.

3.3. Правило Крамера

3.3.1. Алгоритм методу

Дуже ефективний для систем з двох рівнянь з двома невідомими.

$$A_{ij} \cdot X_j = B_j, \quad (3.18)$$

де A_{ij} – коефіцієнти при невідомих; i – рядок; j – стовпець; X_j – невідомі;
 B_j – стовпець вільних членів.

У матричному вигляді:

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} X_1 \\ X_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} b_1 \\ b_2 \end{vmatrix}. \quad (3.19)$$

Для знаходження невідомих X_1, X_2 знайдемо три визначники:

– основний визначник

$$OP = A_{11} \cdot A_{22} - A_{12} \cdot A_{21}, \quad (3.20)$$

дорівнює різниці добутку чисел, що стоять на діагоналі;

– перший додатковий визначник, знаходиться шляхом заміни першого стовпця квадратичної матриці на стовпець вільних членів відповідно OP_1 , рівний різниці добутку чисел, які стоять на діагоналі:

$$OP_1 = b_1 \cdot A_{22} - A_{12} \cdot b_2; \quad (3.21)$$

– другий додатковий визначник, знаходиться шляхом заміни другого стовпця квадратичної матриці на стовпець вільних членів та відповідно дорівнює добутку чисел, що стоять на діагоналі:

$$OP_2 = A_{11} \cdot b_2 - b_1 \cdot A_{21}. \quad (3.22)$$

Відповідно до методу визначників невідомі X_1 та X_2 знаходяться таким чином:

$$X_1 = \frac{OP_1}{OP}; X_2 = \frac{OP_2}{OP}. \quad (3.23)$$

3.3.2. Приклади розв'язання задач

Задача 3.3. Розрахувати систему рівнянь з використанням методу визначників.

Для виготовлення 1000 кг 37% H_2SO_4 потрібно 321,43 кг 94% H_2SO_4 та 678,57 кг 10% H_2SO_4 .

x_1 – 94 % H_2SO_4 ; x_2 – 10 % H_2SO_4 .

Виготовити 1000 кг 37 % H_2SO_4 .

$$\begin{cases} x_1 + x_2 = 1000 \\ 0,94x_1 + 0,1x_2 = 370 \end{cases} \quad (3.24)$$

Знайти корені системи лінійних рівнянь за допомогою методу визначників. У таблиці 3.3. наведено ідентифікатори до програми.

Таблиця 3.3. – Ідентифікатори до програми 3.3

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
X_1, X_2	невідомі	X1, X2
A_{ij}	коефіцієнти при невідомих	A_{ij}
OP, OP_1, OP_2	визначники	OP, OP1, OP2

Програма 3.3

```
using System;

namespace Kramer
{
    class Program
    {
        static void Main(string[] args)
        {
            double[,] A = new double[2, 2]
                {{ 1, 1 },
                { 0.94, 0.1 }};

            double b0 = 1000, b1 = 370;
            double OP, OP1, OP2, X1, X2;
            OP = A[0, 0] * A[1, 1] - A[0, 1] * A[1, 0];
            OP1 = b0 * A[1, 1] - A[0, 1] * b1;
            OP2 = A[0, 0] * b1 - b0 * A[1, 0];
            X1 = OP1 / OP;
            X2 = OP2 / OP;
            Console.WriteLine(" X1= {0:F2}  X2={1:F2} ", X1, X2);
            Console.ReadLine();
        }
    }
}
```

Результати розрахунку подано на рис. 3.3.

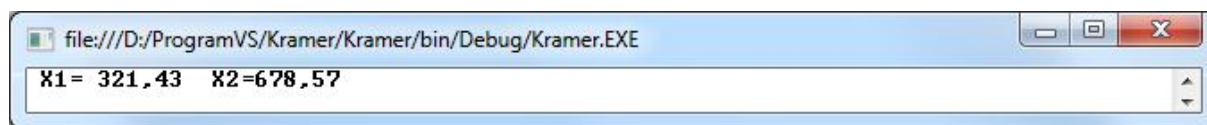


Рисунок 3.3 – Результати розв’язання задачі 3.3.

Обговорення одержаних результатів

З використанням правила Крамера була розв’язана система лінійних рівнянь (3.24) та знайдені корені: $X_1 = 321,43$; $X_2 = 678,57$. Для виготовлення 1000 кг 37 % H_2SO_4 потрібно 321,43 кг 94 % H_2SO_4 та 678,57 кг 10 % H_2SO_4 .

3.4. Завдання для самостійної роботи

Задача 1. Визначити склад 15 м^3 газової суміші, яка містить O_2 та O_3 і густина суміші за киснем дорівнює 1,05. ГДК озону становить $0,1\text{ мг/м}^3$.

Позначимо: x – об’єм O_2 , м^3 ; y – об’єм O_3 , м^3 .

$$x + y = 15 \quad (1)$$

$$m(\text{O}_2) = \frac{x \cdot M(\text{O}_2)}{22,4} = \frac{32 \cdot x}{22,4} = 1,42 x, \text{ кг}$$

$$m(\text{O}_3) = \frac{y \cdot M(\text{O}_3)}{22,4} = \frac{48 \cdot y}{22,4} = 2,14 y, \text{ кг}$$

$$d(\text{O}_2) = \frac{\frac{32 \cdot x}{22,4} + \frac{48 \cdot y}{22,4}}{\frac{V \cdot M(\text{O}_2)}{22,4}} = 1,05. \quad (2)$$

Після перетворень отримаємо

$$1,42x + 2,14y = 22,36 \quad (2)$$

$$x = ? \quad y = ?$$

Задача 2. Визначити склад 10 м^3 газової суміші, яка містить водень та кисень і густина суміші за воднем дорівнює 10.

Позначимо: x – об’єм H_2 , м^3 ; y – об’єм O_2 , м^3 .

$M(\text{H}_2) = 2\text{ кг/кмоль}$; $M(\text{O}_2) = 32\text{ кг/кмоль}$.

$$x + y = 10 \quad (1)$$

$$m(H_2) = \frac{x \cdot M(H_2)}{22.4} = \frac{x \cdot 2}{22.4} = 0,08 x, \text{ кг}$$

$$m(O_2) = \frac{y \cdot M(O_2)}{22.4} = \frac{y \cdot 32}{22.4} = 1,42 y, \text{ кг}$$

$$d(H_2) = \frac{\frac{2 \cdot x}{22,4} + \frac{32 \cdot y}{22,4}}{\frac{V \cdot M(H_2)}{22,4}} = 10 \quad (2)$$

Після перетворень отримаємо

$$0,08x + 1,42y = 8,92 \quad (2)$$

$$x = ? \quad y = ?$$

Задача 3. Визначити кількість 40 % і 10 % розчинів *KOH* для виготовлення 1000 г 15 % розчину.

Позначимо: x – кількість 40 % розчину, г;

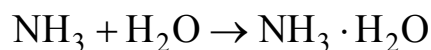
y – кількість 10 % розчину, г.

$$x + y = 1000 \quad (1)$$

$$0,4x + 0,1y = 0,15 \cdot 1000 \quad (2)$$

$$x = ? \quad y = ?$$

Задача 4. Визначити масу води і об'єм аміаку ($P = 1$ ат, $T = 273\text{K}$) для виготовлення 600 г 17,5 % розчину гідрооксиду амонію:



Позначимо: x – кількість аміаку г;

y – кількість H_2O , г.

$$x + y = 600, \text{ г} \quad (1)$$

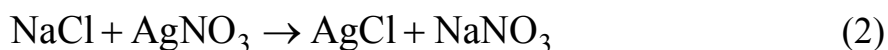
$$x = \frac{0,175 \cdot 600 \cdot M_{\text{NH}_3}}{M_{\text{NH}_4\text{NO}_3}}, \text{ г} \quad (2)$$

$$x = ? \quad y = ?$$

Задача 5. До розчину, якій містить 26,6 г KCl та NaCl додали розчин AgNO_3 . Після реакції отримали осад AgCl у кількості 57,4 г. Розрахувати кількість KCl та NaCl у розчині.

$$m(\text{KCl}) = ? \quad m(\text{NaCl}) = ?$$

Реакції взаємодії



Позначимо:

x – маса KCl у розчині, г; y – маса NaCl у розчині, г.

$$M(\text{KCl}) = 74,5 \text{ г/моль}; \quad M(\text{NaCl}) = 58,5 \text{ г/моль};$$

$$M(\text{AgCl}) = 143,5 \text{ г/моль}$$

m_1 – маса AgCl (1 реакція), г;

m_2 – маса AgCl (2 реакція), г.

Система рівнянь

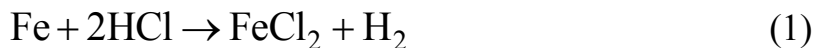
$$x + y = 26,6 \quad (1)$$

$$m_1 = \frac{M(\text{AgCl})}{M(\text{KCl})} \cdot x; \quad m_2 = \frac{M(\text{AgCl})}{M(\text{NaCl})} \cdot y$$

$$1,926x + 2,4529y = 57,4 \quad (2)$$

$$x = ? \quad y = ?$$

Задача 6. При взаємодії суміші 37,9 г заліза та алюмінію з HCl утворилось 25,76 л водню. Визначити склад суміші Fe = ? Al = ?



Позначимо:

x – кількість Fe у суміші, г; y – кількість Al у суміші, г.

$M(\text{Fe}) = 56$ г/моль; $M(\text{Al}) = 27$ г/моль;

V_1 – кількість H_2 в 1 реакції, л;

V_2 – кількість H_2 в 2 реакції, л.

$$V_1 = x \frac{22,4}{M(\text{Fe})} = x \frac{22,4}{56} = 0,4x, \text{ л}$$

$$V_2 = y \frac{3 \cdot 22,4}{2 \cdot M(\text{Al})} = x \frac{67,2}{2 \cdot 27} = 1,244y, \text{ л}$$

$$V_1 + V_2 = 25,76$$

$$0,4x + 1,244y = 25,76 \quad (1)$$

$$x + y = 37,9 \quad (2)$$

$$x = ? \quad y = ?$$

Задача 7. Через озонатор пропустили кисень, отриманий при розкладанні 122,5 г KClO_3 . При цьому 5 % його перетворилося в озон.



$$M_{\text{KClO}_3} = 122,5 \text{ г (1 моль)}$$

$$3\text{O}_2 = 2\text{O}_3 \quad (2)$$

$$M_{\text{O}_2} = 32 \text{ г (22,4л O}_2\text{) (1 моль)}$$

$$M_{\text{O}_3} = 48 \text{ г (22,4л O}_3\text{) (1 моль)}$$

$$M_{\text{KClO}_3} = 122,5 \text{ г (1 моль)}$$

x – кількість O_2 в суміші, л;

y – кількість O_3 в суміші, л;

z – кількість O_2 при розкладанні KClO_3 , л

Визначити склад озонованого кисню.

$$x + 1,5y = z \quad (1)$$

$$x + y = 33,04 \quad (2)$$

$$x = ? \quad y = ? \quad \text{CO}_2 = ? \quad \text{CO}_3 = ?$$

Задача 8. Розрахувати молярну концентрацію розчинів сульфатної кислоти, яка знаходиться у 4-х ємкостях. Після змішування їх у заданих відношеннях отримали розчин з визначеною концентрацією і густиною 1000 кг/м^3 . Початкові дані наведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4 – Початкові дані

№ з/п	Співвідношення концентрацій	Вихідна концентрація розчину, %
1	1:1:1:1	13,0
2	4:3:2:1	34,0
3	4:1:1:4	25,0
4	4:1:4:1	25,0

Система лінійних рівнянь

$$\begin{cases} x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1000 C_1 \\ 4x_1 + 3x_2 + 2x_3 + x_4 = 1000 C_2 \\ 4x_1 + x_2 + x_3 + 4x_4 = 1000 C_3 \\ 4x_1 + x_2 + 4x_3 + x_4 = 1000 C_4 \end{cases}$$

$$x_1, x_2, x_3, x_4 = ?$$

$$C_{M_i} = \frac{x_i}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = ?$$

Задача 9. Обчислити витрати кислот на приготування нітрувальної суміші в кількості 4250 кг такого складу: H_2O – 22 %; HNO_3 – 16 %; H_2SO_4 – 62 %.

Сировина:

1. Меланж: H_2O – 5 %, HNO_3 – 85 %, H_2SO_4 – 10 %.

2. Олеум: H_2O – 0, HNO_3 – 0, H_2SO_4 – 104.5 %.

3. Відпрацьована H_2SO_4 : H_2O – 30 %, HNO_3 – 0 %, H_2SO_4 – 70 %.

Позначимо: G_1 – кількість 1 розчину; G_2 – кількість 2 розчину; G_3 – кількість 3 розчину.

Система рівнянь:

$$\begin{cases} 0,05G_1 + 0,3G_2 + 0 \cdot G_3 = 935(4250 \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}) \\ 0,85G_1 + 0 \cdot G_2 + 0 \cdot G_3 = 680(4250 \cdot C_{\text{HNO}_3}) \\ 0,1G_1 + 1,045G_2 + 0,7G_3 = 2635(4250 \cdot C_{\text{H}_2\text{SO}_4}) \end{cases}$$

$$G_1 = ? \quad G_2 = ? \quad G_3 = ?$$

Контрольні запитання

1. Застосування систем лінійних рівнянь для визначення кількісних характеристик сумішей (склад, концентрація, маса).
2. Як впливає точність розрахунку коренів системи рівнянь у методах Гаусса–Жордана, простих ітерацій і Крамера?
3. Визначте склад газової суміші, якщо щільність суміші за заданим компонентом дорівнює 1,1.
4. Як визначити склад суміші металів, використовуючи розчин кислоти?
5. Чим різняться методи розрахунку коренів лінійних рівнянь Гаусса–Жордана і Гаусса?
6. Отримання систем лінійних рівнянь для визначення технологічних параметрів процесу.
7. Розв’язання систем рівнянь матеріального і теплового балансів, термодинаміки і кінетики.

4. НАБЛИЖЕННЯ ФУНКЦІЙ БАГАТОЧЛЕНІВ. МЕТОД НАЙМЕНШИХ КВАДРАТІВ

4.1. Теорія методу найменших квадратів

Функціональна залежність теплоємності речовини від температури $C_p = f(T)$ має вигляд багаточлена другого степеня:

$$C_p = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 \cdot T^2, \quad (4.1)$$

де a_1, a_2, a_3 – невідомі коефіцієнти, які необхідно визначити.

Для знаходження невідомих a_1, a_2, a_3 і аналітичного вигляду функціональної залежності використовуємо метод найменших квадратів.

Квадратичне відхилення для рівняння (4.1) має вигляд:

$$S = \sum_{i=1}^n \left(a_1 + a_2 \cdot T_i + a_3 \cdot T_i^2 - C_{P_i} \right)^2. \quad (4.2)$$

Запишемо систему рівнянь для знаходження невідомих a_1, a_2, a_3 :

$$\begin{cases} \frac{dS}{da_1} = 2 \cdot \sum_{i=1}^n \left(a_1 + a_2 \cdot T_i + a_3 \cdot T_i^2 - C_{P_i} \right) = 0, \\ \frac{dS}{da_2} = 2 \cdot \sum_{i=1}^n \left(a_1 + a_2 \cdot T_i + a_3 \cdot T_i^2 - C_{P_i} \right) \cdot T_i = 0, \\ \frac{dS}{da_3} = 2 \cdot \sum_{i=1}^n \left(a_1 + a_2 \cdot T_i + a_3 \cdot T_i^2 - C_{P_i} \right) \cdot T_i^2 = 0. \end{cases} \quad (4.3)$$

Після перетворення системи рівнянь (4.3) одержуємо таку систему:

$$\begin{cases} a_1 \cdot n + a_2 \cdot \sum_{i=1}^n T_i + a_3 \cdot \sum_{i=1}^n T_i^2 = \sum_{i=1}^n C_{P_i}, \\ a_1 \cdot \sum_{i=1}^n T_i + a_2 \cdot \sum_{i=1}^n T_i^2 + a_3 \cdot \sum_{i=1}^n T_i^3 = \sum_{i=1}^n (C_{P_i} \cdot T_i), \\ a_1 \cdot \sum_{i=1}^n T_i^2 + a_2 \cdot \sum_{i=1}^n T_i^3 + a_3 \cdot \sum_{i=1}^n T_i^4 = \sum_{i=1}^n (C_{P_i} \cdot T_i^2). \end{cases} \quad (4.4)$$

Розраховуємо систему рівнянь (4.4), знаходимо коефіцієнти a_1, a_2, a_3 та аналітичний вигляд багаточлена.

Систему рівнянь (4.4) розв'язуємо методом Гаусса – Жордана.

Алгоритм методу

Запишемо систему з трьох рівнянь у матричному вигляді:

$$A \cdot X = B, \quad (4.5)$$

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} B_1 \\ B_2 \\ B_3 \end{vmatrix}, \quad (4.6)$$

де A_{nm} – коефіцієнт при невідомих;

X_n – невідома;

B_m – стовбець вільних членів.

У загальному вигляді:

$$A_{ij} \cdot X_j = B_{ij}, \quad (4.7)$$

де i – рядок матриці;

j – стовбець матриці.

Уся матриця називається розширеною, а матриця, де невідомі коефіцієнти – квадратична.

Для знаходження невідомих X_1, X_2, X_3 перетворюємо розширену матрицю до діагонального вигляду шляхом еквівалентних перетворень.

Для цього елементи квадратичної матриці по стовпцях ділимо на їх діагональні елементи, при цьому ділення діагональних елементів на самих себе не виконуємо:

$$Q = A_{ij} / A_{ii}. \quad (4.8)$$

Для одержання рядка нової матриці зі стовпцем вільних членів віднімаємо з наступного рядка попередню матрицю, помножену на Q цього рядка:

$$A'_{ik} = A_{jk} - A_{ik} \cdot Q, \quad (4.9)$$

де k – фактор продовження рядка.

У результаті маємо діагональну матрицю:

$$\begin{vmatrix} A'_{11} & 0 & 0 \\ 0 & A'_{22} & 0 \\ 0 & 0 & A'_{33} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A'_{14} \\ A'_{24} \\ A'_{34} \end{vmatrix}. \quad (4.10)$$

Для знаходження невідомих X_1, X_2, X_3 для нової матриці виконуємо ділення вільних членів до відповідного рядка на діагональні елементи:

$$X_1 = \frac{A'_{14}}{A'_{11}}; \quad X_2 = \frac{A'_{24}}{A'_{22}}; \quad X_3 = \frac{A'_{34}}{A'_{33}}. \quad (4.11)$$

4.2. Приклади розв'язання задач

Задача 4.1. Знаходження функціональної залежності багаточлена другого степеня

Необхідно знайти функціональну залежність теплоємності від температури $C_p = f(T)$ у вигляді багаточлена другого степеня:

$$C_p = a_1 + a_2 T + a_3 T^2, \quad (4.12)$$

де a_1, a_2, a_3 – невідомі коефіцієнти, які необхідно визначити.

Значення теплоємності води C_p при різних температурах T наведено у табл.4.1.

Таблиця 4.1 – Значення теплоємності води при різних температурах

T, K	500	600	700	800	900	1000	1100	1200
$C_p,$ Дж/моль·К	38,22	39,33	40,54	41,86	43,3	44,85	46,52	48,3

Для знаходження невідомих a_1, a_2, a_3 і аналітичного вигляду функціональної залежності використовуємо метод найменших квадратів.

У таблиці 4.2 наведено основні величини, які необхідні для знаходження функціональної залежності та їх позначення в програмі.

Таблиця 4.2 – Ідентифікатори до програми 4.1

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
1	2	3
a_1	Невідомий коефіцієнт у рівнянні 4.12	Ar(0)
a_2	Невідомий коефіцієнт у рівнянні 4.12	Ar(1)
a_3	Невідомий коефіцієнт у рівнянні 4.12	Ar(2)
C_p	Теплоємність	C_p
T	Температура	t
$\sum_{i=1}^n T_i$	Коефіцієнти при невідомих у системі рівнянь (4.4)	b
$\sum_{i=1}^n C_{p_i}$	Коефіцієнти при невідомих у системі рівнянь (4.4)	c
$\sum_{i=1}^n T_i^2$	Коефіцієнти при невідомих у системі рівнянь (4.4)	d

Закінчення табл. 4.2

1	2	3
$\sum_{i=1}^n T_i^3$	Коефіцієнти при невідомих у системі рівнянь (4.4)	f
$\sum_{i=1}^n T_i^4$	Коефіцієнти при невідомих у системі рівнянь (4.4)	p
$\sum_{i=1}^n C p_i T_i$	Коефіцієнти при невідомих у системі рівнянь (4.4)	h
$\sum_{i=1}^n C p_i T_i^2$	Коефіцієнти при невідомих у системі рівнянь (4.4)	g
n	Кількість вимірів	z

Програма 4.1

```
using System;

namespace MNK_Gauss_Jordano1
{
    class Program
    {
        //Метод Гаусса-Жордана для розв'язання системи лінійних рівнянь
        static double[] ps(double[,] A, int n)
        {
            //n- порядок системи рівнянь
            //оголошення результуючого масиву
            double[] rezult = new double[n];
            double q;
            //Виведення масиву A, отриманого MNK
            Console.WriteLine(" Массив A, отриманий методом
найменших квадратів \n для подальшого розв'язання методом Гаусса-
Жордана");
            for (int i = 0; i < n; i++)
            {
                for (int j = 0; j < n + 1; j++)
                {
                    Console.Write("{0,12:E6} ", A[i, j]);
```

```

    }
    Console.WriteLine();
}
//Створюємо копію матриці A і проводимо всі обчислення
//з нею, тому що матриця-аргумент (A) зміниться
double[,] M = new double[n, n + 1];
for (int i = 0; i < n; i++)
{
    for (int j = 0; j < n + 1; j++)
    {
        M[i, j] = A[i, j];
    }
}
for (int i = 0; i < n; i++)
{
    for (int j = 0; j < n; j++)
    {
        if (j == i)
            continue;
        q = M[j, i] / M[i, i];
        for (int k = 0; k < n + 1; k++)
        {
            M[j, k] = M[j, k] - q * M[i, k];
        }
    }
}
for (int i = 0; i < n; i++)
{
    rezult[i] = M[i, n] / M[i, i];
}
return rezult;
}

static void Main(string[] args)
{
    int z;
    Console.Write("Введіть кількість вимірювань z= ? ");
    z = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
}

```



```

double[] cp = new double[z];
double[] t = new double[z];
double[,] A = new double[3, 4];
double[] Ar = new double[3];
double[] cpp = new double[z];
for (int i = 0; i < z; i++)
{
    Console.WriteLine("Введіть температуру, К для {0}-ї точки? ", i);
    t[i] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    Console.WriteLine("Введіть теплоємність, (Дж/(моль*К)) ", i);
    cp[i] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
}
Console.WriteLine();
double b = 0, c = 0, d = 0, f = 0, p = 0, h = 0, g = 0;
for (int i = 0; i < z; i++)
{
    b = b + t[i]; c = c + cp[i];
    d = d + Math.Pow(t[i], 2.0);
    f = f + Math.Pow(t[i], 3.0);
    p = p + Math.Pow(t[i], 4.0);
    h = h + cp[i] * t[i];
    g = g + cp[i] * Math.Pow(t[i], 2.0);
}
A[0, 0] = z; A[0, 1] = b; A[0, 2] = d; A[0, 3] = c;
A[1, 0] = b; A[1, 1] = d; A[1, 2] = f; A[1, 3] = h;
A[2, 0] = d; A[2, 1] = f; A[2, 2] = p; A[2, 3] = g;
//виклик методу Гаусса-Жордана
Ar = ps(A, 3); //3- порядок системи рівнянь
Console.WriteLine();
//виведення результуючого масиву
Console.WriteLine("Коефіцієнти апроксимуючого полінома");
for (int i = 0; i < 3; i++)
{
    Console.Write("a({0})={1:E6} ", i + 1, Ar[i]);
}
Console.WriteLine("\n");
Console.WriteLine(" Cp експ.    Cp розр.");
for (int i = 0; i < z; i++)

```

```

        {
            cpp[i] = Ar[0] + Ar[1] * t[i] + Ar[2] * Math.Pow(t[i], 2.0);
            Console.WriteLine("{0,9:F3}    {1,9:F3}", cp[i], cpp[i]);
        }
        Console.ReadLine();
    }
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 4.1.

```

file:///D:/ProgramVS/MNK_Gauss_Jordano1/MNK_Gauss_Jordano1/bin/Debug/MNK_Gauss_Jordan...
Введіть кількість вимірювань, z= ? 8
Введіть температуру, К для 0-ї точки?
500
Введіть теплоємність, (Дж/(моль*К))
38,22
Введіть температуру, К для 1-ї точки?
600
Введіть теплоємність, (Дж/(моль*К))
39,33
Введіть температуру, К для 2-ї точки?
700
Введіть теплоємність, (Дж/(моль*К))
40,54
Введіть температуру, К для 3-ї точки?
800
Введіть теплоємність, (Дж/(моль*К))
41,86
Введіть температуру, К для 4-ї точки?
900
Введіть теплоємність, (Дж/(моль*К))
43,3
Введіть температуру, К для 5-ї точки?
1000
Введіть теплоємність, (Дж/(моль*К))
44,85
Введіть температуру, К для 6-ї точки?
1100
Введіть теплоємність, (Дж/(моль*К))
46,52
Введіть температуру, К для 7-ї точки?
1200
Введіть теплоємність, (Дж/(моль*К))
48,3

Массив A, отриманий методом найменших квадратів
для подальшого розв'язання методом Гаусса-Жордана
8,000000E+000 6,800000E+003 6,200000E+006 3,429200E+002
6,800000E+003 6,200000E+006 5,984000E+009 2,975260E+005
6,200000E+006 5,984000E+009 6,035600E+012 2,761330E+008

Коефіцієнти апроксимуючого полінома
a(1)=3,442976E+001 a(2)=4,757143E-003 a(3)=5,666667E-006

Ср експ.    Ср розр.
38,220      38,225
39,330      39,324
40,540      40,536
41,860      41,862
43,300      43,301
44,850      44,854
46,520      46,519
48,300      48,298

```

Рисунок 4.1 – Результати розв'язання задачі 4.1

Аналіз результатів розрахунку

У результаті виконання програми за допомогою методу найменших квадратів та методу Гаусса–Жордана визначені невідомі коефіцієнти в рівнянні (4.12):

$$a_1 = 34,43; \quad a_2 = 4,75 \cdot 10^{-3}; \quad a_3 = 5,67 \cdot 10^{-6},$$

тоді аналітичний вигляд багаточлена такий:

$$C_p = 34,43 + 4,75 \cdot 10^{-3} \cdot T + 5,67 \cdot 10^{-6} \cdot T^2,$$

і похибка розрахунку не перевищує 0,5 %.

Задача 4.2. Розрахунок константи швидкості та порядку реакції

Відновлення нітроген (II) оксиду воднем проходить за реакцією:



При вивченні реакції були отримані такі експериментальні дані (табл. 4.3).

Таблиця 4.3 – Експериментальні дані процесу відновлення NO до N₂

P_{H_2} , ат	53,2	53,2	53,2	38,4	27,3	19,5
P_{NO} , ат	20,2	39,9	47,7	53,2	53,2	53,2
W , ат/с	0,41	1,61	2,32	2,12	1,47	1,04

Отримані данні опишемо кінетичним рівнянням:

$$W = K \cdot P_{\text{NO}}^n \cdot P_{\text{H}_2}^m, \quad (4.14)$$

де K – константа швидкості реакції;

n – порядок реакції за NO;

m – порядок реакції за H₂.

Перетворимо рівняння (4.14) у лінійний вигляд методом логарифмування:

$$\ln W = \ln K + n \cdot \ln P_{\text{NO}} + m \cdot \ln P_{\text{H}_2}. \quad (4.15)$$

Застосовуємо метод найменших квадратів:

$$Z = \sum_{i=1}^n \left(\ln K + n \cdot \ln P_{\text{NO}} + m \cdot \ln P_{\text{H}_2} - \ln W \right)^2 = \min \quad (4.16)$$

$$a_1 = \ln K; \quad a_2 = n; \quad a_3 = m \quad (4.17)$$

$$Z = \sum_{i=1}^n \left(a_1 + a_2 \cdot \ln P_{\text{NO}} + a_3 \cdot \ln P_{\text{H}_2} - \ln W \right)^2 = \min \quad (4.18)$$

$$\begin{cases} \frac{\partial Z}{\partial a_1} = 2 \cdot \sum_{i=1}^n \left(a_1 + a_2 \cdot \ln P_{\text{NO}} + a_3 \cdot \ln P_{\text{H}_2} - \ln W \right) = 0 \\ \frac{\partial Z}{\partial a_2} = 2 \cdot \sum_{i=1}^n \left(a_1 + a_2 \cdot \ln P_{\text{NO}} + a_3 \cdot \ln P_{\text{H}_2} - \ln W \right) \cdot \ln P_{\text{NO}} = 0 \\ \frac{\partial Z}{\partial a_3} = 2 \cdot \sum_{i=1}^n \left(a_1 + a_2 \cdot \ln P_{\text{NO}} + a_3 \cdot \ln P_{\text{H}_2} - \ln W \right) \cdot \ln P_{\text{H}_2} = 0 \end{cases} \quad (4.19)$$

$$\begin{cases} a_1 \cdot \sum_{i=1}^n 1 + a_2 \cdot \sum_{i=1}^n \ln P_{\text{NO}} + a_3 \cdot \sum_{i=1}^n \ln P_{\text{H}_2} = \ln W, \\ a_1 \cdot \sum_{i=1}^n \ln P_{\text{NO}} + a_2 \cdot \sum_{i=1}^n \ln^2 P_{\text{NO}} + a_3 \cdot \sum_{i=1}^n \ln P_{\text{H}_2} \cdot \ln P_{\text{NO}} = \ln W \cdot \ln P_{\text{NO}} \\ a_1 \cdot \sum_{i=1}^n \ln P_{\text{H}_2} + a_2 \cdot \sum_{i=1}^n \ln P_{\text{NO}} \cdot \ln P_{\text{H}_2} + a_3 \cdot \sum_{i=1}^n \ln^2 P_{\text{H}_2} = \ln W \cdot \ln P_{\text{H}_2} \end{cases} \quad (4.20)$$

Для розв'язання системи лінійних рівнянь (4.20) використаємо метод Гаусса – Жордана.

У таблиці 4.4 наведено основні величини, які необхідні для розрахунку та їх позначення у програмі.

Таблиця 4.4 – Ідентифікатори до програми 4.2

Змінна	Пояснення, розмірність	Позначення
P_{H_2}	Тиск H_2 , ат	ph2[i], i = 0...z-1
P_{NO}	Тиск NO, ат	pno[i], i = 0...z-1
W	Швидкість, ат/с	W[i], i = 0...z-1
K	Константа швидкості	K
n	Порядок за NO	n
m	Порядок за H_2	m
$A(i, j)$	Розширена матриця системи	A[3, 4]
a_1, a_2, a_3	Корені системи	X[0], X[1], X[2]

Програма 4.2

```
using System;

namespace MNK_Gauss_Jordano2
{
    class Program
    {
        //Метод Гаусса-Жордана для розв'язання систем лінійних рівнянь
        static double[] ps(double[,] A, int n)
        {
            //n- порядок системи рівнянь
            //об'ява результуючого масиву
            double[] rezult = new double[n];
            double q;
            //Виведення масиву A
            Console.WriteLine(" Масив A, отриманий методом найменших
квадратів \n для подальшого розв'язання методом Гаусса-Жордана ");
            for (int i = 0; i < n; i++)
            {
                for (int j = 0; j < n + 1; j++)
```

```

        {
            Console.WriteLine("{0,7:F2} ", A[i, j]);
        }
        Console.WriteLine();
    }
    //Створюємо копію матриці A і проводимо всі обчислення
    //з нею, оскільки матриця-аргумент (A) зміниться
    double[,] M = new double[n, n + 1];
    for (int i = 0; i < n; i++)
    {
        for (int j = 0; j < n + 1; j++)
        {
            M[i, j] = A[i, j];
        }
    }
    for (int i = 0; i < n; i++)
    {
        for (int j = 0; j < n; j++)
        {
            if (j == i)
                continue;
            q = M[j, i] / M[i, i];
            for (int k = 0; k < n + 1; k++)
            {
                M[j, k] = M[j, k] - q * M[i, k];
            }
        }
    }
    for (int i = 0; i < n; i++)
    {
        rezult[i] = M[i, n] / M[i, i];
    }
    return rezult;
}

static void Main(string[] args)
{
    int z;

```

```

Console.Write("Введіть кількість вимірів z= ? ");
z = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
double wr, dw, K, n, m;
double[] ph2 = new double[z];
double[] pno = new double[z];
double[] w = new double[z];
double[,] A = new double[3, 4];
double[] X = new double[3];
for (int i = 0; i < z; i++)
{
Console.WriteLine("Введіть PH2, PNO, W для {0}-ї точки ", i);
    ph2[i] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    pno[i] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    w[i] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    A[0, 1] = A[0, 1] + Math.Log(pno[i]);
    A[0, 2] = A[0, 2] + Math.Log(ph2[i]);
    A[0, 3] = A[0, 3] + Math.Log(w[i]);
    A[1, 1] = A[1, 1] + Math.Pow(Math.Log(pno[i]), 2.0);
    A[1, 2] = A[1, 2] + Math.Log(ph2[i]) * Math.Log(pno[i]);
    A[1, 3] = A[1, 3] + Math.Log(w[i]) * Math.Log(pno[i]);
    A[2, 2] = A[2, 2] + Math.Pow(Math.Log(ph2[i]), 2.0);
    A[2, 3] = A[2, 3] + Math.Log(ph2[i]) * Math.Log(w[i]);
}
A[0, 0] = z; A[1, 0] = A[0, 1];
A[2, 0] = A[0, 2]; A[2, 1] = A[1, 2];
//виклик метода ps
X = ps(A, 3); //3- порядок системи рівнянь
K = Math.Exp(X[0]);
n = X[1];
m = X[2];
Console.WriteLine("Коефіцієнти апроксимуючого полінома");
Console.WriteLine("K={0:E3} n={1:F3} m={2:F3}", K, n, m);
Console.WriteLine();
Console.WriteLine(" W          Wr          dW,% ");
for (int i = 0; i < z; i++)
{
    wr = K * Math.Pow(pno[i], n) * Math.Pow(ph2[i], m);
    dw = Math.Abs(w[i] - wr) / w[i] * 100;
}

```

```

        Console.WriteLine("{0:F4} {1:F4} {2:F4}", w[i], wr, dw);
    }
    Console.ReadLine();
}
}
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 4.2.

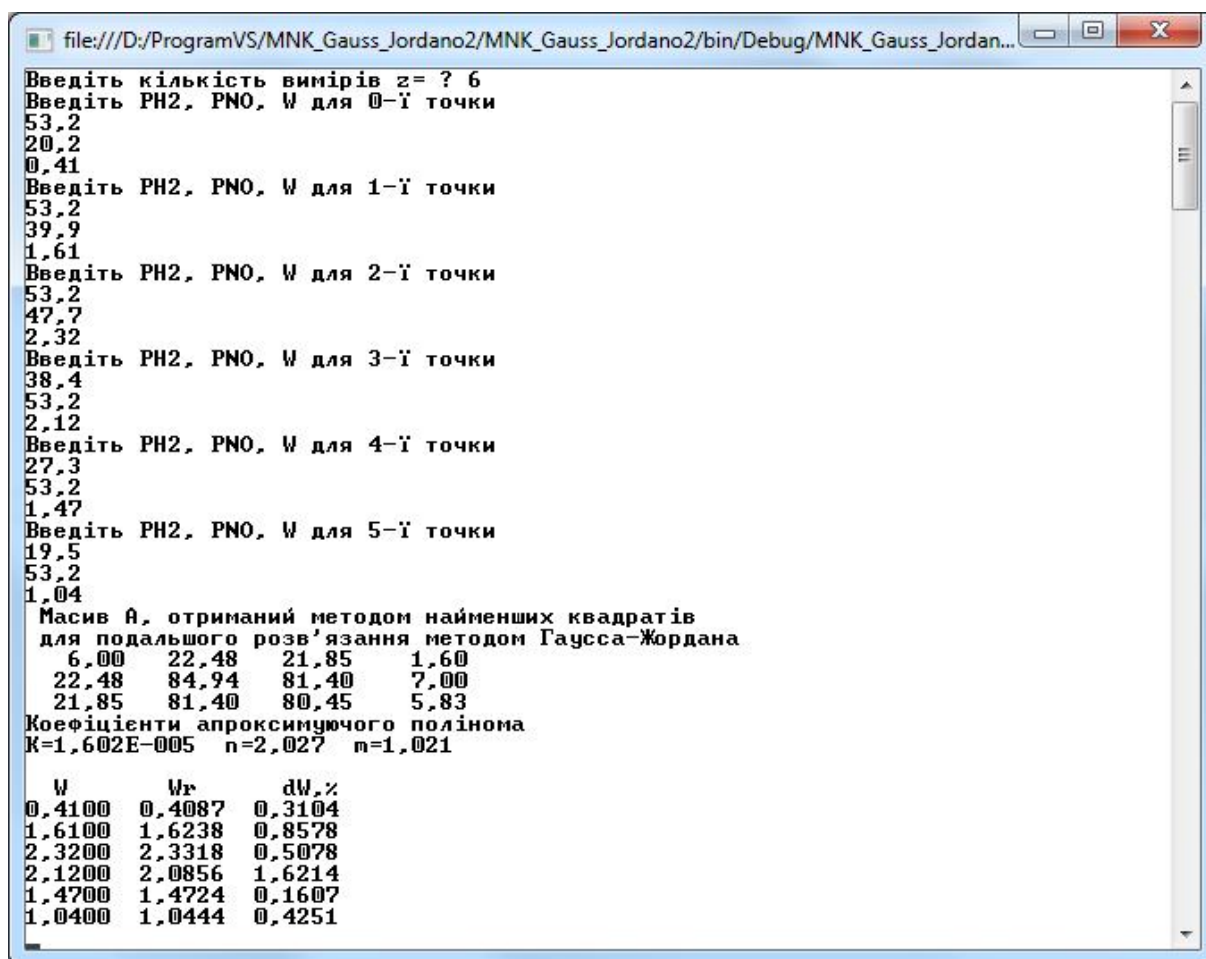


Рисунок 4.2 – Результати розв'язання задачі 4.2

Аналіз результатів розрахунку

Із отриманих розрахунків даних робимо висновок, що перебіг реакції, з достатньою для технічного розрахунку точністю, описується кінетичним рівнянням:

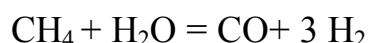
$$W = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{H}_2}^1.$$

Похибка розрахунку не перевищує 1,5 %.

Висновок: У роботі проведено розрахунки невідомих у системі рівнянь для визначення фізико-хімічних властивостей речовин та знаходження невідомих у кінетичних рівняннях хімічних реакцій методом найменших квадратів.

4.3. Завдання для самостійної роботи

1. Визначити вплив надлишку водяної пари в початковій суміші на рівноважний ступінь перетворення метану в реакції конверсії:

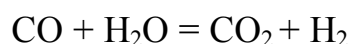


Тиск процесу $P = 3$ МПа; температура $T = 1073$ К; константа рівноваги $K_p = 164,4$; мольне співвідношення $n = \text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ дорівнює $n = 1,2,3,4$.

Рівняння константи рівноваги реакції

$$K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^3}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}.$$

2. Для реакції конверсії оксиду(II) вуглецю

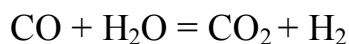


температурна залежність константи рівноваги така:

$$\lg K_p = \frac{-2203,24}{T} + 5,1588 \cdot 10^{-5} \cdot T + 2,5426 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 7,4617 \cdot 10^{-11} \cdot T^3 - 2,3.$$

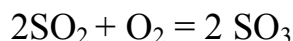
Визначити склад рівноважної суміші при $T = 700$ К, якщо в початковій суміші на 1 моль СО припадає 2,4 моль H_2O .

3. Розрахувати рівноважний ступінь перетворення оксиду(II) вуглецю x_p в реакції, яка перебігає при $P = 0,5$ МПа.



Початкові реагенти знаходяться в стехіометричному співвідношенні. Константа рівноваги $K_p = 8$. Визначити мольне відношення $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ для отримання збільшення x_p на 10 %.

4. Визначити константи в рівнянні швидкості реакції.



$$W = \frac{K \cdot (P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5} - P_{\text{SO}_3}/K_p)}{1 + K_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{O}_2} + K_{\text{SO}_3} \cdot P_{\text{SO}_3}}, \quad \frac{\text{моль}}{\text{г kt год.}}$$

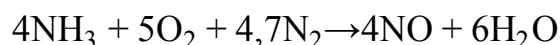
Для визначення констант використовувати такі експериментальні дані на платиновому каталізаторі.

$W, \frac{\text{моль}}{\text{г kt год.}}$	$P_{\text{SO}_3}, \text{ ат}$	$P_{\text{SO}_2}, \text{ ат}$	$P_{\text{O}_2}, \text{ ат}$
0,02	0,0428	0,0255	0,186
0,04	0,0331	0,0352	0,19
0,06	0,0272	0,0409	0,193
0,08	0,0236	0,0443	0,195
0,10	0,0214	0,0464	0,196
0,12	0,0201	0,0476	0,197

$$t = 480^\circ\text{C}, \quad \lg K_p = \frac{4905,5}{T} - 4,6455$$

$$K, K_{\text{O}_2}, K_{\text{SO}_3} = ?$$

5. Визначити невідомі коефіцієнти у рівнянні для розрахунку ступеня окиснення аміаку в оксид(II) азоту під тиском.



$$al_{\text{NO}} = a_1 + a_2 \cdot P + a_3 P^2$$

P , ат.	1	4,5	11,0	22,0
al_{NO} , ч. од.	0,98	0,95	0,93	0,916

$$a_1, a_2, a_3 = ?$$

6. У результаті перебігу реакції $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ були отримані такі дані:

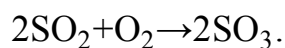
P_{SO_2} , Па	202	180	159	121	100
P_{H_2} , Па	149	120	98	19,8	59,9
W , Па/с	35	26	17,7	13,2	11,45

Визначте K та порядки реакції за SO_2 та H_2 .

$$W = K P_{\text{SO}_2}^n \cdot P_{\text{H}_2}^m$$

$$K, n, m = ?$$

7. Визначте енергію активації E та K_0 для реакції, якщо відомо



T , К	700	725	750	775	800
K , с^{-1}	2,4	6,3	12	26,2	45

Рівняння Арреніуса $K = K_0 \cdot e^{-E/RT}$.

$$K_0, E = ?$$

8. Визначити коефіцієнти рівняння реакції окиснення аміаку в NO ,

що описується таким емпіричним рівнянням: $al = \frac{\tau}{a_1 + a_2\tau + a_3\tau^2}$.

α , ч.од.	0,75	0,9	0,945	0,940	0,93
$\tau \cdot 10^4$, с	0,5	1,1	1,6	2,1	2,6

9. Визначте передекспоненціальний множник та порядок реакції за компонентами CH_4 та CO_2 в реакції $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, якщо вона має такий вираз:

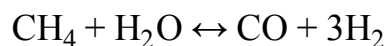
$$W = K_0 \cdot \exp(-E/RT) \cdot C_{\text{CH}_4}^n \cdot C_{\text{O}_2}^m$$

$$R = 8,31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}; \quad T = 700 \text{ К}; \quad E = 11,8 \text{ Дж/моль};$$

W	C_{CH_4}	C_{O_2}
16,68	1,76	3,2
6,33	1,15	2,1
2,92	0,82	1,5
1,15	0,55	1,0
0,5	0,38	0,7

$$K_0, n, m = ?$$

10. Розрахувати передекспоненціальний множник та енергію активації в реакції конверсії метану.



Рівняння Арреніуса таке:

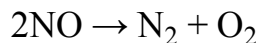
$$K = K_0 \cdot e^{-E/RT}.$$

Експериментальні дані:

$T, \text{ К}$	1023	1073	1123
$K, \text{ с}^{-1}$	53,14	87,39	137,49

$$K_0, E = ?$$

11. Визначте константу швидкості K та адсорбційну константу (K_{O_2}) в реакції розкладу NO .



Кінетичні дані наведені в таблиці.

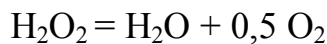
τ	315	750	1400	2250	3450	5150
P_{O_2} , ат	10	20	30	40	50	60
P_{NO} , ат	85	75	65	55	45	35
$1/W_{\text{NO}}$	25,7	55,9	73,1	97,7	142,8	196,0

Рівняння швидкості таке:

$$w_{\text{NO}} = \frac{dP_{\text{NO}}}{d\tau} = \frac{K \cdot P_{\text{NO}}}{1 + K_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{O}_2}}$$

$$K, K_{\text{O}_2} = ?$$

12. Визначити константу швидкості розкладу та порядок реакції за пероксидом водню



Рівняння швидкості таке:

$$W = K \cdot C_{\text{H}_2\text{O}}^m$$

$C_{\text{H}_2\text{O}}$	35	25,4	13,4	7,08	5,01	2,5
W	2,2	1,613	0,85	0,44	0,317	0,158

$$K, m = ?$$

13. Визначте константу швидкості та порядок за азотом (IV) оксиду в реакції



Кінетичні дані наведені в таблиці.

$P \cdot 10^{-3}(\text{NO}_2), \text{Па}$	7,82	7,97	7,81	2,61	10,61
$P \cdot 10^{-3}(\text{C}_2\text{H}_4), \text{Па}$	7,57	2,83	14,08	7,84	7,98
$r, \text{Па/хв}$	1066	453	1893	127	1333

$$r = K \cdot P_{\text{NO}_2}^m \cdot P_{\text{C}_2\text{H}_4}^n$$

$$K, m = ? \quad n=1$$

14. Розрахувати коефіцієнти рівняння теплоємності CO.

$$C_p = a + b \cdot T + c'/T^2$$

$T, ^\circ\text{C}$	-50	200	450
C_p	0,2493	0,2531	0,2675

$$a, b, c' = ?$$

15. Залежність температури насиченої водяної пари від тиску наведена в таблиці.

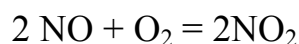
$P, \text{ат}$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T, \text{К}$	372,1	392,6	405,9	410	424,1	428,1	433,2	433,6	447,5	452

Запропонуйте залежність $P = f(T)$

$$P = a_1 + a_2 \cdot T + a_3 T^2,$$

де a_1, a_2, a_3 – невідомі, = ?

16. Швидкість реакції окиснення NO на каталізаторі має такий вираз:



$$W = \frac{k \cdot P_{\text{NO}_2}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{1 + b \cdot P_{\text{NO}}^2 + c \cdot P_{\text{NO}_2}^2}$$

W кмоль/кг год	P_{NO} , Па	P_{O_2} , Па	P_{NO_2} , Па
0,126	$1,2 \cdot 10^3$	$6,12 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^3$
0,188	$5,2 \cdot 10^3$	$7,57 \cdot 10^4$	$4,68 \cdot 10^3$
0,24	$7 \cdot 10^3$	$10,2 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^3$
0,29	$9,2 \cdot 10^3$	$13,4 \cdot 10^4$	$8,28 \cdot 10^3$
0,33	$11,4 \cdot 10^3$	$16,6 \cdot 10^4$	$10,26 \cdot 10^3$
0,42	$14 \cdot 10^3$	$20,4 \cdot 10^4$	$12,6 \cdot 10^3$

Визначити: k , b , c = ?

17. Залежність теплоємності метану від температури наведено в таблиці

T , К	300	400	500	600	700	800	900	1000
C_p , Дж/моль	35,8	40,74	45,56	52,5	58,07	63,27	67,27	72,0

Визначити коефіцієнти a , b , c в залежності

$$C_p = a + bT + cT^2$$

a , b , c = ?

18. Для реакції розкладення N_2O_5



Отримані такі експериментальні дані.

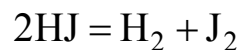
T , °C	25	35	45	55	65
K , с^{-1}	$1,74 \cdot 10^{-5}$	$6,61 \cdot 10^{-5}$	$2,51 \cdot 10^{-4}$	$7,59 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$

Залежність константи швидкості визначається рівнянням Арреніуса

$$K = K_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$$

Розрахувати K_0 і E =?

19. Реакція розкладу HJ



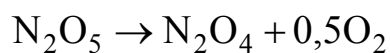
Досліджена при таких температурах:

$T, ^\circ\text{C}$	24,7	45,8	56,9	68	79,8
$K, \text{мин}^{-1}$	0,68	5,23	15,0	36,5	80

$$K = K_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$$

$$K_0, E = ?$$

20. Визначити константу швидкості і порядок N_2O_5 в реакції розкладу



$$W = \frac{dC}{d\tau} = KC_{\text{N}_2\text{O}_5}^n$$

Дані для розрахунку

$\tau, \text{год}$	0	184	319	526	867
$C, \text{моль/л}$	2,33	2,08	1,91	1,67	1,36

$$K, n = ?$$

21. В'язкість води залежить від температури таким чином:

T, K	283,15	286,15	289,15	292,15	295,15
$\eta, \text{МПа} \cdot \text{с}$	1,308	1,203	1,111	1,030	0,958

Запропонувати рівняння залежності $\eta = f(T)$

$$\eta = a + bT + cT^2$$

22. Густина розчину MgCl_2 наведена в таблиці.

$C\%$	2,0	4,0	8,0	16,0
$\rho, \text{г/см}^3$	1,0146	1,0311	1,0646	1,1342

Запропонувати рівняння залежності густини від концентрації
 $\rho = f(C)$:

$$\rho = a + a_1 C + a_2 C^2.$$

23. Розрахувати коефіцієнти для визначення в'язкості води:

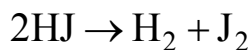
$$\eta = S_0 + S_1 t + S_2 t^{0,4} + S_3 t^{1,4}.$$

Задано:

T, K	283,15	286,15	289,15	292,15	295,15
$\eta, \text{МПа} \cdot \text{с}$	1,308	1,203	1,111	1,03	0,958

$$S_0, S_1, S_2, S_3 = ?$$

24. У реакції



Залежність константи швидкості від температури така:

$t, ^\circ C$	24,7	45,8	56,9	68	79,8
$K, \text{мин}^{-1}$	0,68	5,23	25	36,5	80

Обчислити енергію активації і передекспоненціальний множник:

$$K = K_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

$$K_0, E = ?$$

25. Розрахувати коефіцієнти рівняння для розрахунку теплоємності водню:

$$C_p = a + b \cdot T + c'/T^2.$$

$T, ^\circ\text{C}$	- 150	50	250
$C_p, \text{Дж}/(\text{г} \cdot \text{град})$	11,9	14,4	14,53

$a, b, c - ?$

26. Розрахувати коефіцієнти рівняння для розрахунку теплоємності CO_2 :

$$C_p = a + b \cdot T + c'/T^2.$$

$T, ^\circ\text{C}$	0	500	1000
$C_p, \text{Дж}/(\text{г} \cdot \text{град})$	0,8271	1,159	1,29

$a, b, c - ?$

27. Швидкість окиснення NO до NO_2 на активованому вугіллі має такий вираз:

$$W = \frac{K \cdot P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}}{1 + b \cdot P_{\text{NO}}^2 + c \cdot P_{\text{NO}_2}^2}.$$

Визначити K, b, C .

$W, \text{кмоль}/\text{ч} \cdot \text{кг}$	$P_{\text{NO}}, \text{Па}$	$P_{\text{O}_2}, \text{Па}$	$P_{\text{NO}_2}, \text{Па}$
0,126	$4,2 \cdot 10^3$	$6,12 \cdot 10^4$	$3,8 \cdot 10^3$
0,188	$5,2 \cdot 10^3$	$7,57 \cdot 10^4$	$4,68 \cdot 10^3$
0,24	$7 \cdot 10^3$	$10,2 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^3$
0,29	$9,2 \cdot 10^3$	$13,4 \cdot 10^4$	$8,28 \cdot 10^3$
0,33	$11,4 \cdot 10^3$	$16,6 \cdot 10^4$	$10,26 \cdot 10^3$
0,42	$14 \cdot 10^3$	$20,4 \cdot 10^4$	$12,6 \cdot 10^3$

28. Розрахувати коефіцієнти рівняння для розрахунку теплоємності кисню:

$$C_p = a + b \cdot T + c'/T^2.$$

$T, ^\circ\text{C}$	0	100	2000
$C_p, \text{Дж}/(\text{г} \cdot \text{град})$	0,917	1,123	1,2

29. Розрахувати коефіцієнти рівняння для розрахунку теплоємності СО:

$$C_p = a + b \cdot T + c'/T^2.$$

$T, ^\circ\text{C}$	-50	200	450
$C_p, \text{кал}/(\text{г} \cdot \text{град})$	0,2493	0,2531	0,2675

30. Реакція розкладення $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

Швидкість реакції $W = K \cdot C_{\text{H}_2\text{O}_2}.$

Визначити $m - ?$ $K - ?$

$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$	35	25,4	13,4	7,08	5,01	2,5
W	2,2	1,613	0,85	0,44	0,317	0,158

31. Визначити енергію активації E та коефіцієнт K_0 рівняння

$K = K_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}}$ для реакції $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, якщо відомо:

T, K	413	423	433	443
K	1,477	2,43	3,62	5,67

Контрольні запитання

1. Кінетичні рівняння в розрахунках хімічних реакторів (час реакції, концентрації компонентів, ступінь перетворення).
2. Методи перетворення нелінійних рівнянь у лінійні. Визначення енергії активації – рівняння Арреніуса.
3. Визначення константи швидкості, порядку компонентів у реакції та швидкості реакції.
4. Використання методу найменших квадратів для визначення констант у рівнянні швидкості з урахуванням концентрацій компонентів.
5. Методи перетворення кінетичних нелінійних рівнянь (адсорбційних) у лінійні.
6. Визначення невідомих у рівняннях залежності теплоємності речовин від температури. Метод найменших квадратів.
7. Як з використанням методу найменших квадратів запропонувати кінетичне рівняння для швидкості реакції?
8. Визначте K_0 , E і швидкість реакції окиснення CH_4 .
 $T = 413 - 443 \text{ K}$.

5. ЧИСЛОВЕ ДИФЕРЕНЦІЮВАННЯ ТА ІНТЕГРУВАННЯ

5.1. Формули числового диференціювання

5.1.1. Приклади розв'язання задач

Задача 5.1. Визначити максимальну швидкість реакції окиснення нітрогену(II) оксиду та його концентрацію.



Згідно з законом діючих мас

$$W = K \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2}, \quad (5.2)$$

де W – швидкість реакції; C_{NO} , C_{O_2} – концентрації NO та O₂, % об.

Максимальну швидкість реакції знаходимо методом пошуку екстремуму функції однієї змінної з використанням методів числового диференціювання.

Для розв'язання рівняння (5.2) вводимо такі позначення:

x – концентрація NO, % об.; y – концентрація O₂, % об.

Виконаємо перетворення:

$$y = 100 - x \quad (5.3)$$

$$W = K \cdot x^2 \cdot (100 - x) = K \cdot (100 \cdot x^2 - x^3) \quad (5.4)$$

Алгоритм методу

Знаходження екстремуму безперервної функції (5.4) зводиться до розв'язання рівнянь одиничних похідних та прирівнювання їх нулю:

$$\frac{\partial W}{\partial x} = 0. \quad (5.5)$$

З умови $W' = 0$ визначаємо координати точок екстремуму, що відповідає концентрації нітроген(II) оксиду. Вид екстремуму встановлюємо за значенням другої похідної: якщо $W'' > 0$ – min; $W'' < 0$ – max; $W'' = 0$, то можна знайти третю похідну.

Значення першої, другої та третьої похідної знаходимо з використанням таких формул:

$$F' = 2 \cdot (F(x_1) - F(x)) / (x_1 - x) - (F(x_2) - F(x_1)) / (x_2 - x_1), \quad (5.6)$$

де $x_1 = x + 0,5^{10}$;

$x_2 = x + 0,5^9$,

$$F' = (-F(x + 2 \cdot H) + 8 \cdot F(x + H) - 8 \cdot F(x - H) + F(x - H) + F(x - 2 \cdot H)) / (12 \cdot H), \quad (5.7)$$

або

$$F' = (F(x + 3 \cdot H) - 9 \cdot F(x + 2 \cdot H) + 45 \cdot F(x + H) - 45 \cdot F(x - H) + 9 \cdot F(x - 2 \cdot H) - F(x - 3)) / (60 \cdot H) \quad (5.8)$$

$$F'' = (-F(x + 2 \cdot H) + 16 \cdot F(x + H) - 30 \cdot F(x) + 16 \cdot F(x - H) - F(x - 2 \cdot H)) / (12 \cdot H^2), \quad (5.9)$$

або

$$F'' = (2 \cdot F(x + 3 \cdot H) - 27 \cdot (F(x + 2 \cdot H) + 270 \cdot F(x + H) - 490 \cdot F(x) + 270 \cdot F(x - H) - 27 \cdot F(x - 2 \cdot H) + 2 \cdot F(x - 3 \cdot H)) / (180 \cdot H^2) \quad (5.10)$$

$$F''' = F(x + 2 \cdot H) - 2 \cdot F(x + H) + 2 \cdot F(x - H) - F(x - 2 \cdot H)) / (2 \cdot H^3), \quad (5.11)$$

де H – приріст аргументу.

Ідентифікатори до програми наведено в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1. – Ідентифікатори до програми 5.1

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
x_0	початкові умови для X	x_n
E	точність оптимізації функції	ϵ
H	величина шагу змінення аргументу	h
W	швидкість реакції окиснення NO	$\text{fun}(x)$
F'	перша похідна функції	$\text{fun1}(x)$
F''	друга похідна функції	$\text{fun2}(x)$
F'''	третя похідна функції	$\text{fun3}(x)$

Програма 5.1

```
using System;

namespace Newton_extremes
{
    class Program
    {
        static double h;

        // Початкова функція
        static double fun(double x)
        {
            return 100.0 * Math.Pow(x, 2.0) - Math.Pow(x, 3.0);
        }

        // Обчислення 1 похідної
        static double fun1(double x)
        {
            return (fun(x + 3.0 * h) - 9.0 * fun(x + 2.0 * h) + 45.0
* fun(x + h) - 45.0 * fun(x - h) + 9.0 * fun(x - 2.0 * h) - fun(x -
3.0 * h)) / (60.0 * h);
        }
    }
}
```

```

// Обчислення 2 похідної
static double fun2(double x)
{
    return (2.0 * fun(x + 3.0 * h) - 27.0 * fun(x + 2.0 * h)
+ 270.0 * fun(x + h) - 490.0 * fun(x) + 270.0 * fun(x - h) - 27.0 *
fun(x - 2.0 * h) + 2.0 * fun(x - 3.0 * h)) / (180.0 * h * h);
}

// Обчислення 3 похідної
static double fun3(double x)
{
    return (-fun(x + 3.0 * h) + 8.0 * fun(x + 2.0 * h) -
13.0 * fun(x + h) + 13.0 * fun(x - h) - 8.0 * fun(x - 2.0 * h) +
fun(x - 3.0 * h)) / (8.0 * Math.Pow(h, 3.0));
}

//Метод Ньютона для знаходження екстремумів функції
static double Newton(double xn, double eps)
{
    //xn- початкове значення кореня
    double x1;
    double x0 = xn;
    do
    {
        x1 = x0 - fun1(x0) / fun2(x0);
        if (Math.Abs(x1 - x0) < eps) break;
        x0 = x1;
    } while (true);
    return x1;
}

static void Main(string[] args)
{
    double xn, eps, X;
    Console.Write("Введіть початкове значення X= ? ");
    xn = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    Console.Write("Введіть точність оптимізації функції eps= ? ");

```



```

        eps = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
        Console.WriteLine();
        h = 0.01;
        //Виклик методу Ньютона
        X = Newton(xn, eps);
        Console.WriteLine("Точка екстремуму X= {0:F2} ", X);
        Console.WriteLine("Значення функції fun(X)= {0:F2} ", fun(X));
        Console.WriteLine("1-ша похідна fun1(X)= {0:E2} ", fun1(X));
        Console.WriteLine("2-га похідна fun2(X)= {0:E2} ", fun2(X));
        Console.WriteLine("3-тя похідна fun3(X)= {0:E2} ", fun3(X));
        if (fun2(X) < 0)
            Console.WriteLine("Швидкість реакції max ");
        else if (fun2(X) > 0)
            Console.WriteLine("Швидкість реакції min ");
        else
            Console.WriteLine("Друга похідна у точці
екстремуму=0, необхідне подальше дослідження");
        Console.ReadLine();
    }
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис.5.1.

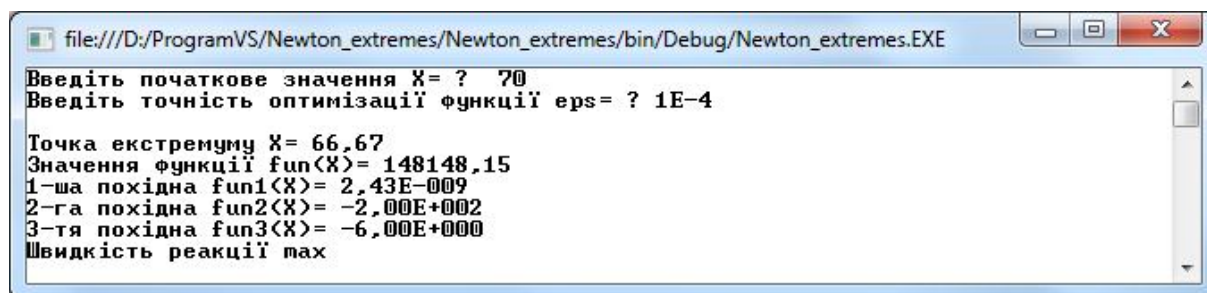


Рисунок 5.1 – Результати розв’язання задачі 5.1

Обговорення одержаних результатів

Знайдемо концентрацію кисню:

$$y = 100 - x = 100 - 66,67 = 33,33 \% \text{ об.}$$

Таким чином $C_{\text{NO}} = 66,67\%$, $C_{\text{O}_2} = 33,33\%$.

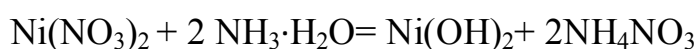
Швидкість реакції максимальна при співвідношенні

$$\text{NO/O}_2 = 66,67/33,33 = 2,$$

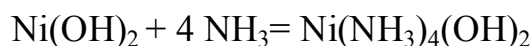
тобто при стехіометричному співвідношенні.

5.1.2. Завдання для самостійної роботи

1. Реакція осадження нікель дігидроксиду така:



Осаджений Ni(OH)_2 розчиняється в аміаку з утворенням амоніачного комплексу з координаційним числом 4.



Розчинність осаду Ni(OH)_2 у розчині амоніаку визначається за формулою

$$S_{\text{Ni}}^{2+} = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni(NH}_3)_4]^{2+}$$

$$S_{\text{Ni(OH)}_2}^{2+} = \frac{1,03 \cdot 10^{-8}}{[\text{NH}_3]^2} + 2,45 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{NH}_3]^{3/4}.$$

Визначити мінімальну концентрацію амоніаку

$$C(\text{NH}_3), \text{ моль/дм}^3 - ?$$

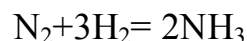
2. Визначити температуру, при якій дисоціація мурашиної кислоти у водному розчині максимаотна. Залежність константи дисоціації від температури така:

$$\text{Lg}Ka = -\frac{1342,85}{T} + 5,2743 - 0,0152 \cdot T.$$

Для знаходження $T_{\max} = ?$

треба знати координати екстремуму на кривій $\text{Lg}Ka = f(T)$.

3. Визначити концентрацію компонентів реакції синтезу амоніаку та її максимальну швидкість



Рівняння швидкості згідно з законом діючих мас

$$W = K \cdot C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^3.$$

Позначимо: $C_{\text{N}_2} = x$; $C_{\text{H}_2} = y$. Рівняння швидкості

$$W = K \cdot C_{\text{N}_2} \cdot C_{\text{H}_2}^3 = k \cdot x \cdot y^3$$

$$x = 100 - y$$

$$W = k((100 - y) \cdot y^3) = k(100y^3 - y^4)$$

$$W_{\max} = ?, x = ?, y = ?$$

4. Визначити тиск повітря після I ступеня компресора.

Рівняння роботи компресора таке:

$$L = 8,31 \cdot V \cdot T \frac{k}{k-1} \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 2 + \left(\frac{P_3}{x} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right],$$

де $V = 2100$ кмоль/год; $T = 303$ К, $P_1 = 0,098$ МПа, $P_3 = 0,73$ МПа, $k = 1,4$.
 $P_2 = ?$

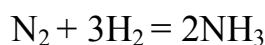
5. Визначити тиск P_3 після другого ступеня 3-ступеневого компресора, який використовується для стиснення природного газу до 30 ат.

Продуктивність компресора 3000 кмоль/год; $T = 300 \text{ K}$; $P_1 = 0,98 \text{ МПа}$;
 $P_2 = 4 \text{ ат}$; $P_4 = 30 \text{ ат}$.

$$L = 8,31 \cdot V \cdot T \frac{k}{k-1} \left[\left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{k-1}{k}} + \left(\frac{P_3}{P_2} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 3 + \left(\frac{P_4}{P_3} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]$$

$P_3 = ?$

6. Визначити оптимальну температуру, при якій швидкість реакції синтезу аміаку максимальна



Залежність швидкості реакції від температури така:

$$W = k \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}} \left(\frac{z_p^2 - (bz)^2}{(1 - z_p)^4} \right),$$

де E – енергія активації; $E = 168 \text{ кДж/кмоль}$;

P – тиск, $P = 300 \text{ ат} = 30 \text{ МПа}$;

b – коефіцієнт, $b = \frac{1+i}{1-i}$, ч. од.;

i – мольна концентрація інертів, $i = 0,25 \text{ кмоль}$;

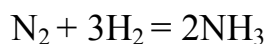
z_p – рівноважна концентрація NH_3 , %.

$T, \text{ K}$	673	723	773	823	873
$z_p, \%$	48,18	35,87	25,8	18,23	12,84

z – поточна концентрація NH_3 , %

$z = ?$

7. Визначити тиск у реакції синтезу аміаку



Рівноважна концентрація NH_3 така:

$$z_p = 1 + \frac{1,54}{P \cdot K_p} - \sqrt{\left(1 + \frac{1,54}{P \cdot K_p}\right)^2 - 1}$$

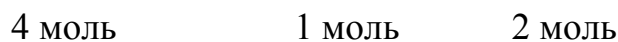
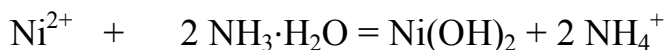
$$\lg K_p = -\frac{2074,8}{T} + 2,4943 \lg T + aT - 1,8564 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + C.$$

Залежність коефіцієнтів a і C від тиску

P , МПа	30	60	100
$a \cdot 10^3$	0,1256	1,0856	2,6833
C	-2,206	-3,059	-4,473

$$T = 723 \text{ K}; z_p = 35,87 \%, P = ?$$

8. Обчислити початкову мольну концентрацію речовини амоніаку в розчині, яка забезпечує максимальну повноту осадження нікель дигідроксиду з 0,02 М розчину нікель динітрату (V)



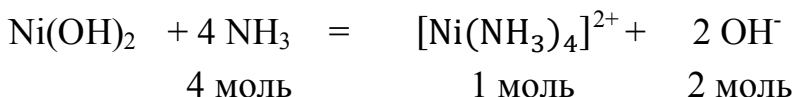
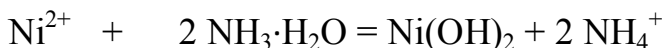
$$S_{\text{Ni}^{2+}} = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$$

$$S_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = \frac{1,03 \cdot 10^{-8}}{[\text{NH}_3^2]} + 2,45 \cdot 10^{-3} [\text{NH}_3^{4/3}]$$

Щоб знайти мінімум функції, прирівнюємо похідну S по $[\text{NH}_3]$

$$\frac{\partial S}{\partial \text{NH}_3} = \frac{2 \cdot 1,03 \cdot 10^{-8}}{[\text{NH}_3^2]} + \frac{4}{3} \cdot 2,45 \cdot 10^{-3} [\text{NH}_3^{4/3}] = 0$$

9. Обчислити початкову мольну концентрацію речовини амоніаку в розчині, яка забезпечує максимальну повноту осадження нікель дигідроксиду з 0,02 М розчину нікель динітрату (V)



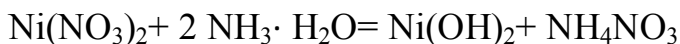
$$S_{\text{Ni}^{2+}} = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$$

$$S_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = \frac{1,03 \cdot 10^{-8}}{[\text{NH}_3^2]} + 2,45 \cdot 10^{-3} [\text{NH}_3^{4/3}]$$

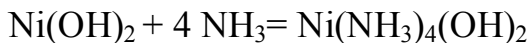
Щоб знайти мінімум функції, прирівнюємо похідну S по $[\text{NH}_3]$

$$\frac{\partial S}{\partial \text{NH}_3} = \frac{2 \cdot 1,03 \cdot 10^{-8}}{[\text{NH}_3^2]} + \frac{4}{3} \cdot 2,45 \cdot 10^{-3} [\text{NH}_3^{4/3}] = 0$$

10. Реакція осадження нікель дігідроксиду така:



Осаджений $\text{Ni}(\text{OH})_2$ розчиняється в аміаку з утворенням амоніачного комплексу з координаційним числом 4.



Розчинність осаду $\text{Ni}(\text{OH})_2$ у розчині амоніаку визначається за формулою

$$\begin{aligned} S_{\text{Ni}}^{2+} &= [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \\ S_{\text{Ni}(\text{OH})_2}^{2+} &= \frac{1,03 \cdot 10^{-8}}{[\text{NH}_3]^2} + 2,45 \cdot 10^{-3} \cdot [\text{NH}_3]^{3/4} \end{aligned}$$

Визначити мінімальну концентрацію амоніаку

$$C(\text{NH}_3), \text{ моль/дм}^3 - ?$$

5.2 Числове інтегрування. Формули прямокутників, трапецій, поліномів

5.2.1. Теорія методу

Числове інтегрування – це область наближених методів обчислення визначених інтегралів.

Нехай потрібно обчислити визначений інтеграл

$$I = \int_a^b f(x) dx, \quad (5.12)$$

де $f(x)$ – підінтегральна функція, безперервна на відрізку $a \leq x \leq b$.

Інтеграл являє собою площу під кривою $y = f(x)$ на відрізку $a \leq x \leq b$ (рис. 5.2).

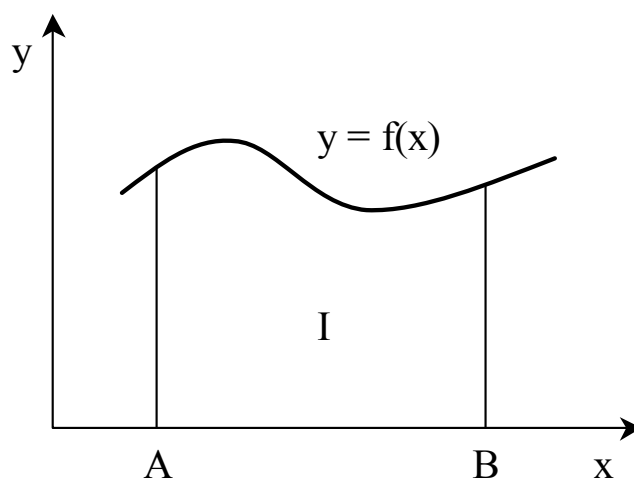


Рисунок 5.2 – Залежність підінтегральної поверхні від змінної x

Методи числового інтегрування

1. Метод прямокутників (підінтегральна функція замінюється на поліном нульового степеня) $P_0(x) = a_0$.

2. Метод трапецій (підінтегральна функція замінюється на поліном першого степеня) $P_1(x) = a_0 + a_1x$.

3. Метод парабол (Сімпсона) (підінтегральна функція замінюється на поліном другого степеня) $P_2(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2$.

4. Складова формула Ньютона–Котеса для обчислення інтеграла за допомогою апроксимації поліномом n -го порядку.

Усі відомі числові методи обчислення визначеного інтеграла

полягають у визначенні тим чи іншим методом суми площин фігур, кількість яких визначається числом поділів.

Сама фігура у кожному методі залежить від інтерполяції кривої на відрізок $[A, B]$.

Метод прямокутників

Розіб'ємо інтервал інтегрування $[a, b]$ на n рівних частин довжиною $h = (b - a)/n$ кожна (h називається кроком інтегрування).

Метод прямокутників полягає в заміні підінтегральної функції на поліном нульового степеня, тобто константу, на кожному елементарному відрітку $[x_{i-1}, x_i]$. $P_0(x) = a_0$.

Якщо розглянути графік підінтегральної функції, то метод буде полягати в наближеному обчисленні площі під графіком підсумовуванням площ кінцевого числа прямокутників, ширина яких буде визначатися відстанню між відповідними сусідніми вузлами інтегрування, а висота – значенням підінтегральної функції в цих вузлах.

Підінтегральна функція $f(x)$ на інтервалі $[x_{i-1}, x_i]$ інтерполюється поліномом нульового степеня. Для визначення єдиного коефіцієнта a_0 може використовуватися будь-яке значення функції на цьому інтервалі. Застосовують три значення функції:

- на початку інтервалу $P_0(x) = f(x_{i-1})$ – метод лівих прямокутників;
- в кінці інтервалу $P_0(x) = f(x_i)$ – метод правих прямокутників;
- в середині інтервалу $P_0(x) = f\left(\frac{x_{i-1} + x_i}{2}\right)$ – метод середніх прямокутників.

Для розрахунку за методом середніх прямокутників вводимо межу інтегрування $[a; b]$ та число поділів інтервалу n . Визначаємо крок інтегрування h :

$$h = \frac{b-a}{n}. \quad (5.13)$$

Для відрізка інтегрування $[a, b]$ формула середніх прямокутників

$$\tilde{I} = \sum_{i=1}^n f\left(\frac{x_{i-1} + x_i}{2}\right) \cdot h, \quad (5.14)$$

де $h = \frac{b-a}{n}$, $x_i = a + i \cdot h$.

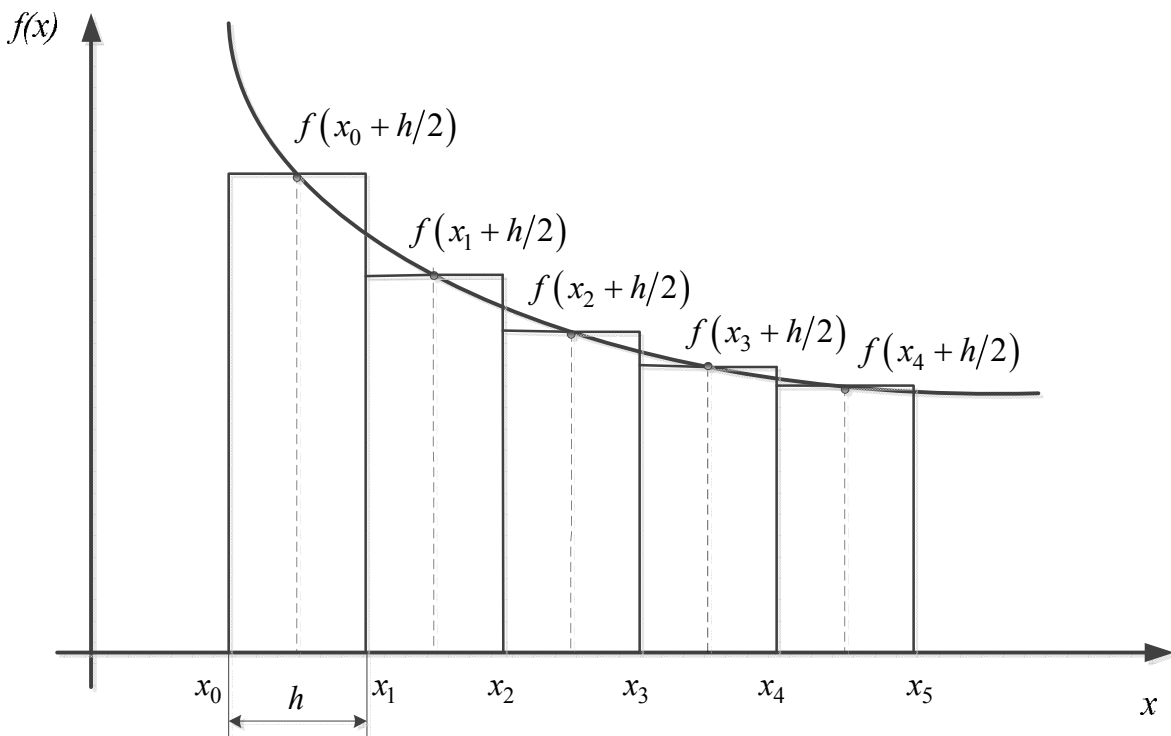


Рисунок 5.3 – Інтегрування методом середніх прямокутників

Метод трапецій

Метод трапецій полягає в заміні на кожному елементарному відрізку підінтегральної функції прямою (лінійною функцією – поліномом першого порядку), що проходить через крайні точки інтервалу: $P_1(x) = a_0 + a_1x$.

Площа під графіком функції апроксимується прямокутними трапеціями.

Для розрахунку за методом трапецій вводимо межу інтегрування $[a;b]$ та число поділів інтервалу n . Визначаємо крок інтегрування h за формулою (5.13).

Значення інтеграла знаходимо за формулою:

$$\tilde{I} = \sum_{i=1}^n \frac{f(x_i) + f(x_{i-1})}{2} \cdot h = h \left[\frac{1}{2}(f_1 + f_n) + f_2 + \dots + f_{n-1} \right]. \quad (5.15)$$

Графічно метод трапецій зображений на рис. 5.4. Площа криволінійної трапеції замінюється площею багатокутника, складеного з n трапецій, при цьому крива замінюється вписаною в неї ламаною.

Формула для площі трапецій – добуток напівсуми основ, якими в даному випадку є значення функції в крайніх точках відрізка, на висоту (довжину відрізка інтегрування).

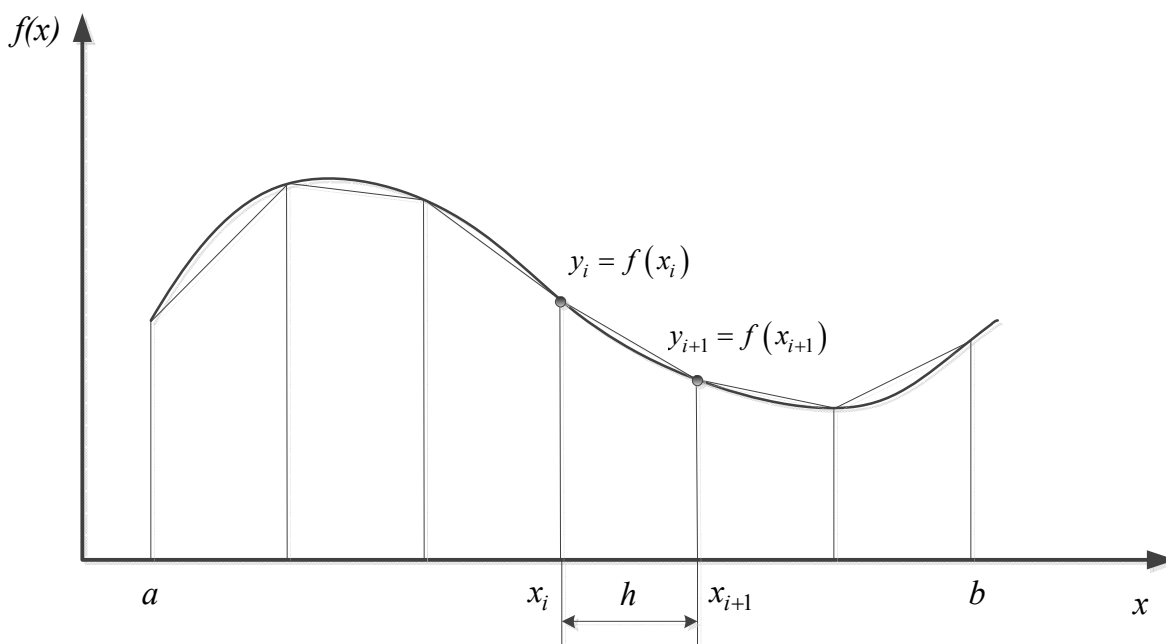


Рисунок 5.4 – Інтегрування методом трапецій

Метод парабол (Сімпсона)

Суть методу полягає в наближенні підінтегральної функції $f(x)$ на відрізку $[x_{i-1}, x_i]$ інтерполяційним поліномом другого степеня $P_2(x) = a_0 + a_1x + a_2x^2$, тобто наближення графіка функції на відрізку параболою (підінтегральна функція апроксимується параболою). Для всього інтервалу інтегрування $[a, b]$

$$\tilde{I} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i - x_{i-1}}{6} \left[f(x_{i-1}) + 4f\left(\frac{x_i + x_{i-1}}{2}\right) + f(x_i) \right]. \quad (5.16)$$

Складова формула Ньютона–Котеса

У загальному вигляді формула обчислення інтеграла за допомогою апроксимації поліномом порядку n має такий вигляд:

$$\int_a^b f(x)dx \approx C_0 h \sum_{i=0}^n w_i f(x_i), \quad (5.17)$$

де n – кількість відрізків розбиття (і ступінь апроксимуючого полінома),

$h = \frac{b-a}{n}$ – крок розбиття.

Коефіцієнти C_0 і w_i для формул Ньютона–Котеса порядку 1–6 вказані в таблиці 5.2.

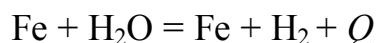
Таблиця 5.2 – Коефіцієнти у формулах Ньютона–Котеса

n	C_0	w_0	w_1	w_2	w_3	w_4	w_5	w_6
1	1/2	1	1					
2	1/3	1	4	1				
3	3/8	1	3	3	1			
4	2/45	7	32	12	32	7		
5	5/288	19	75	50	50	75	19	
6	1/140	41	216	27	272	27	216	41

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{1}{140}h \cdot (41 \cdot f(x_0) + 216 \cdot f(x_1) + 27 \cdot f(x_2) + 272 \cdot f(x_3) + \\ + 27 \cdot f(x_4) + 216 \cdot f(x_5) + 41 \cdot f(x_6)).$$

5.2.2. Приклади розв'язання задач

Задача 5.2. Реакція взаємодії заліза з водою перебігає з виділенням теплоти за реакцією:



Визначити зміну теплоємності системи під час перебігу реакції та теплоту, що виділяється. Згідно з рівнянням Кірхгофа тепловий ефект реакції визначається:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \quad (5.18)$$

де ΔH_T^0 – теплота реакції при температурі T , кДж/моль;

ΔH_{298}^0 – теплота реакції за стандартних умов, кДж/моль;

ΔC_p – зміна теплоємності, внаслідок перебігу реакції кДж/(моль·К);

T – температура, К.

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c' \cdot T^{-2}.$$

За довідковими даними:

$$\Delta H_{298}^0 = -21,84 \text{ кДж}/(\text{моль} \cdot \text{К});$$

$$\Delta a = 30,83; \Delta b = -22,21 \cdot 10^{-3}; \Delta c' = -3,018 \cdot 10^5.$$

Розрахунок провести використовуючи методи: прямокутників, трапеції та Ньютона–Котеса (поліномів). У таблиці 5.3 наведено ідентифікатори до програми.

Таблиця 5.3 – Ідентифікатори до програми 5.2

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
ΔH_{298}^0	Теплота реакції за стандартних умов, кДж/моль	H298
ΔH_T^0	Теплота реакції при температурі T , кДж/моль	HT
ΔC_p	Зміна теплоємності при перебігу реакції, кДж/моль·К	C
T	Температура, К	X
a	Початок інтервалу інтегрування	a
b	Кінець інтервалу інтегрування	b
m	Кількість поділів	m
h	Крок інтегрування	h

Програма 5.2

```
using System;

namespace Integr1
{
    class Program
    {
        //Початкове рівняння
        static double function(double x)
        {
            return 30.83 - 22.21E-3 * x - 3.018E5 * Math.Pow(x, -2.0);
        }

        //Обчислення визначеного інтеграла за методом прямокутників
        static double psp(double a, double b, double m)
        {
            double I, h, x;
            {
                I = 0.0;
                h = (b - a) / m;
                for (int j = 1; j <= m; j++)
```

```

        {
            x = a + j * h;
            I = I + function(x - h / 2.0);
        }
        I = I * h;
    }
    return I;
}

```

//Обчислення визначеного інтеграла за методом трапецій
static double pst(double a, double b, double m)

```

{
    double I, h, x;
    {
        h = (b - a) / m;
        I = 0;
        for (int j = 1; j <= m-1; j++)
        {
            x = a + j * h;
            I = I + function(x);
        }
        I = (I + function(a) / 2 + function(b) / 2) * h;
    }
    return I;
}

```

//Обчислення визначеного інтеграла за методом Ньютона-Котеса
static double psnk(double a, double b, double m)

```

{
    double I, h, x, e;
    {
        h = (b - a) / m;
        e = h / 6;
        I = 41 * function(a);
        x = a;
        for (int j = 1; j <= m; j++)
        {
            x = x + e; I = I + 216 * function(x);

```

```

        x = x + e; I = I + 27 * function(x);
        x = x + e; I = I + 272 * function(x);
        x = x + e; I = I + 27 * function(x);
        x = x + e; I = I + 216 * function(x);
        x = x + e; I = I + 82 * function(x);
    }
    I = (I - 41 * function(x)) * e / 140;
}
return I;
}

static void Main(string[] args)
{
    double H298, HT;
    double a, b, m;
    double X;
    H298 = -21840.0;
    a = 298.00;
    Console.Write("Введіть температуру, K =? ");
    b = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    Console.Write("Введіть число відрізків розбиття
інтервалу інтегрування m= ? ");
    m = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine("МЕТОД ПРЯМОКУТНИКІВ");
    X = psp(a, b, m);
    HT = H298 + X;
    Console.WriteLine("Тепловий ефект реакції:{0,6:F0}
Дж/моль", HT);
    Console.WriteLine("Зміни теплоємності у ході реакції:
{0,6:F0} Дж/(моль*K)", X);
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine("МЕТОД ТРАПЕЦІЙ");
    X = pst(a, b, m);
    HT = H298 + X;
    Console.WriteLine("Тепловий ефект реакції:{0,6:F0}
Дж/моль", HT);
}

```

```

        Console.WriteLine("Зміни теплоємності у ході реакції:
{0,6:F0} Дж/(моль*K)", X);
        Console.WriteLine();
        Console.WriteLine("МЕТОД НЬЮТОНА-КОТЕСА");
        X = psnk(a, b, m);
        HT = H298 + X;
        Console.WriteLine("Тепловий ефект реакції: {0,6:F0}
Дж/моль", HT);
        Console.WriteLine("Зміни теплоємності у ході реакції:
{0,6:F0} Дж/(моль*K)", X);
        Console.ReadLine();
    }
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 5.5.

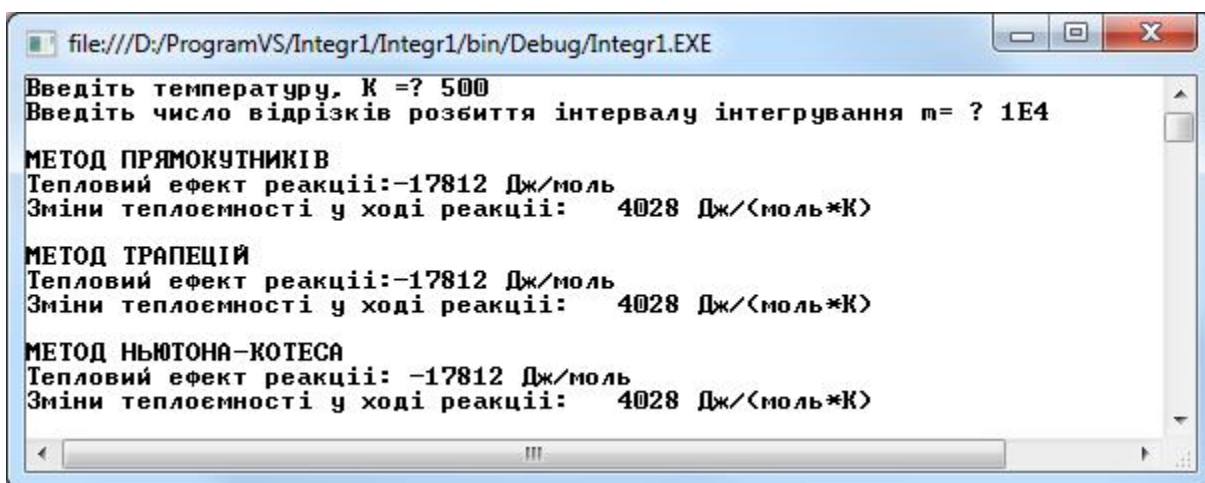
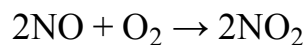


Рисунок 5.5 – Результати розв’язання задачі 5.2

Аналіз результатів розрахунку

Розрахований, з достатньою збіжністю трьома методами числового інтегрування, тепловий ефект реакції взаємодії заліза з водою при температурі 500 К становить – 17812 кДж/моль. Зміна теплоємності у ході реакції становить 4028 кДж/(моль·К).

Задача 5.3. Визначити об'єм реактора V_p для реакцій окиснення NO:



Рівняння для визначення об'єму:

$$V_p = Q \cdot \tau,$$

$$\tau = \frac{1}{K} \cdot \int_{x_H}^{x_K} \frac{0.08^3 \cdot T^3 \cdot (1 - 0.5 \cdot x)^3 dx}{P^3 \cdot (0.09 - x)^2 \cdot (0.08 - 0.5 \cdot x)},$$

якщо $Q_{\text{сум}} = 10000 \text{ м}^3/\text{год}$; $K = 1,4 \cdot 10^4$; $x_H = 10 \% = 0,1 \text{ ч. од}$;

$x_K = 75 \% = 0,75 \text{ ч. од}$; $T = 303 \text{ К}$; $P = 7 \text{ ат}$.

У таблиці 5.4 наведено ідентифікатори до програми.

Таблиця 5.4 – Ідентифікатори до програми 5.3

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
K	Константа швидкості реакції	K
T	Температура, К	T
al	Ступінь перетворення ч. од.	x
P	Тиск, ат	p
τ	Час, с	TAU
h	Шаг інтегрування	h
m	Число відрізків розбиття інтервалу інтегрування	m
V_p	Об'єм реактора, м^3	VP
$Q_{\text{сум}}$	Витрати газу, $\text{м}^3/\text{год}$	Q
x_H, x_K	Початковий та кінцевий ступінь перетворення відповідно, ч. од.	a, b

Програма 5.3

```
using System;

namespace Integr2A
{
    class Program
    {
        //Початкове рівняння
        static double function(double x)
        {
            double T = 303;
            double P = 7;
            return (Math.Pow(0.08, 3) * Math.Pow(T, 3) * Math.Pow((1
- 0.5 * x), 3)) / (Math.Pow(P, 3) * Math.Pow(0.09 - x, 2) * (0.08 -
0.5 * x));
        }

        //Обчислення визначеного інтеграла за методом прямокутників
        static double psp(double a, double b, double m)
        {
            double I, h, x;
            {
                I = 0.0;
                h = (b - a) / m;
                for (int j = 1; j <= m; j++)
                {
                    x = a + j * h;
                    I = I + function(x - h / 2.0);
                }
                I = I * h;
            }
            return I;
        }

        //Обчислення визначеного інтеграла за методом трапецій
        static double pst(double a, double b, double m)
        {
            double I, h, x;
```

```

    {
        h = (b - a) / m;
        I = 0;
        for (int j = 1; j <= m-1; j++)
        {
            x = a + j * h;
            I = I + function(x);
        }
        I = (I + function(a) / 2 + function(b) / 2) * h;
    }
    return I;
}

//Обчислення визначеного інтеграла за методом Ньютона-Котеса
static double psnk(double a, double b, double m)
{
    double I, h, x, e;
    {
        h = (b - a) / m;
        e = h / 6;
        I = 41 * function(a);
        x = a;
        for (int j = 1; j <= m; j++)
        {
            x = x + e; I = I + 216 * function(x);
            x = x + e; I = I + 27 * function(x);
            x = x + e; I = I + 272 * function(x);
            x = x + e; I = I + 27 * function(x);
            x = x + e; I = I + 216 * function(x);
            x = x + e; I = I + 82 * function(x);
        }
        I = (I - 41 * function(x)) * e / 140;
    }
    return I;
}

static void Main(string[] args)
{
    double VP, TAU;

```

```

double a, b, m, Q, K;
double X;
Q = 10000;
K = 1.4 * Math.Pow(10, 4);
a = 0.1;
b = 0.75;
Console.Write("Введіть число відрізків розбиття
інтервалу інтегрування m= ? ");
m = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.WriteLine();
Console.WriteLine("МЕТОД ПРЯМОКУТНИКІВ");
X = psp(a, b, m);
TAU = (1 / K) * X;
VP = Q * TAU / 3600;
Console.WriteLine("Час реакції: {0,6:F0} ", TAU);
Console.WriteLine("Об'єм реактора:{0,6:F0}", VP);
Console.WriteLine();
Console.WriteLine("МЕТОД ТРАПЕЦІЙ");
X = pst(a, b, m);
TAU = (1 / K) * X;
VP = Q * (TAU / 3600);
Console.WriteLine("Час реакції: {0,6:F0} ", TAU);
Console.WriteLine("Об'єм реактора:{0,6:F0}", VP);
Console.WriteLine();
Console.WriteLine("МЕТОД НЬЮТОНА-КОТЕСА");
X = psnk(a, b, m);
TAU = (1 / K) * X;
VP = Q * TAU / 3600;
Console.WriteLine("Час реакції: {0,6:F0} ", TAU);
Console.WriteLine("Об'єм реактора:{0,6:F0}", VP);
Console.ReadLine();
    }
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 5.6.

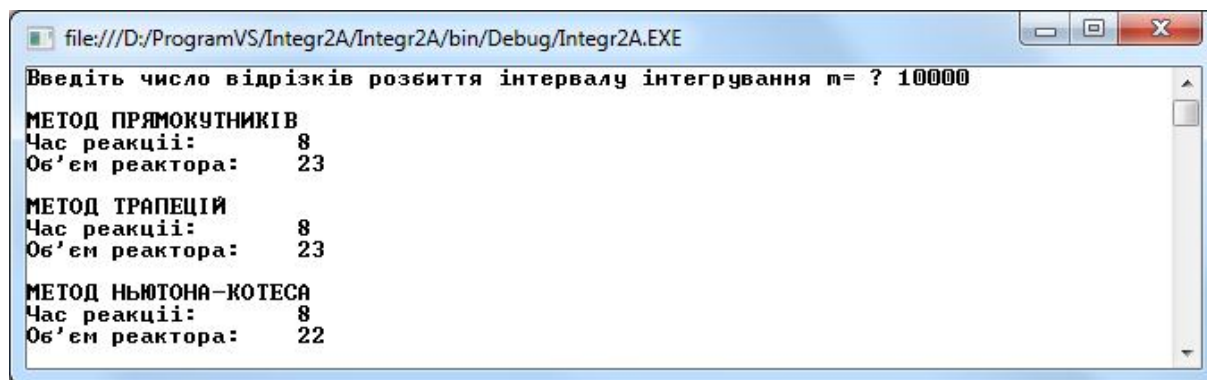


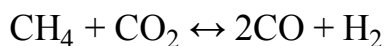
Рисунок 5.6– Результати розв’язання задачі 5.3

Аналіз результатів розрахунку

Проведеними розрахунками визначено час реакції, який склав при тиску $P = 7$ ат і температурі $T = 303$ К, $\tau = 8$ с. Об’єм реактора для заданих умов дорівнює 22 м^3 .

5.2.3. Завдання для самостійної роботи

1. Розрахувати константу рівноваги реакції K_p при $T = 1200$ К:



$$C_p^{\text{CO}} = 28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{0,46 \cdot 10^5}{T^2} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right);$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{0,502 \cdot 10^5}{T^2} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right);$$

$$C_p^{\text{CH}_4} = 17,45 + 60,46 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{1,117 \cdot 10^{-6}}{T^2} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right);$$

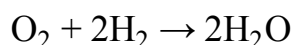
$$C_p^{\text{CO}_2} = 44,14 + 9,94 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{8,53 \cdot 10^5}{T^2} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right);$$

$$\lg K_p = - \frac{\Delta H^T}{2,3 \cdot R \cdot T};$$

$$\Delta H^T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p \cdot dT.$$

Речовина	ΔH_{298}° , кДж/моль
CO	-11.05
H ₂	0
CH ₄	-74.85
CO ₂	-393.5

2. Розрахувати тепловий ефект ΔH^T реакції при $T = 1000$ К:



$$C_p^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{0,502 \cdot 10^5}{T^2} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right);$$

$$C_p^{\text{O}_2} = 31,46 + 3,39 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{3,77 \cdot 10^5}{T^2} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right);$$

$$C_p^{\text{H}_2\text{O}} = 30,0 + 10,71 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{0,33 \cdot 10^5}{T^2} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right).$$

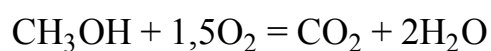
3. Кімната має площу 20 м^2 і висоту 4 м , яку кількість тепла Q_p потрібно витратити для її підігріву від температури 10 до 22 °С при її повній теплоізоляції. Залежності теплоємностей азоту і кисню такі:

$$C_p = 27,19 + 4,18 \cdot 10^{-3} \cdot T, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

$$Q_p = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT,$$

де n – об'єм кімнати, м^3 .

4. Визначити тепловий ефект реакції ΔH_T^0 при $T = 1000 \text{ К}$:



$$\Delta H_{800}^T = \Delta H_{298}^0 + \int_{T_0}^{T_1} \Delta C_p dT.$$

Підінтегральний вираз отримано із рівняння:

$$\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \frac{\Delta c'}{T^2} + \Delta c \cdot T^2.$$

Початкові дані:

№	Речовина	$C_p = f(T), \text{Дж/моль} \cdot \text{К}$				Область
		a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^{-6}$	c'	
1	CH_3OH	15,28	105,2	–	–31,04	298–1000
2	O_2	31,46	3,39	–377	–	273–2000
3	CO_2	40,14	9,04	–8,54	–	298–2500
4	H_2O	30,0	11,71	0,33	–	273–2500

	CO_2	H_2O	O_2	CH_3OH
$\Delta H_{298}^\circ, \text{Дж/моль}$	–293,51	33,56	–	201,2
C_p°	37,13	33,56	29,36	42,19

5. Визначити, яку кількість тепла Q_p буде отримано при охолодженні 90 кг водяної пари від 307 до 100 °С при постійному тиску $P = 1,013 \cdot 10^5$ Па.

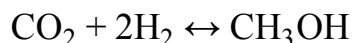
Теплоємність водяної пари:

$$C_p = 28,83 + 13,74 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,435 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

$$Q_p = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT,$$

де n – кількість молей водяної пари.

6. Розрахувати константу рівноваги K_{p2} синтезу метанолу при $T = 800$ К:



$$C_p^{\text{CO}} = 28,41 + 4,1 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{0,46 \cdot 10^5}{T^2} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right);$$

$$C_p^{\text{H}_2} = 27,28 + 3,26 \cdot 10^{-3} \cdot T + \frac{0,502 \cdot 10^5}{T^2} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right);$$

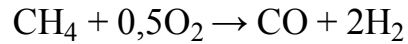
$$C_p^{\text{CH}_3\text{OH}} = 15,28 + 105 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{31,04 \cdot 10^{-6}}{T^2} \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right);$$

$$\Delta H_{800}^T = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{800} \Delta C_p dT;$$

$$\lg \frac{K_p \cdot 2}{K_p \cdot 1} = - \frac{\Delta H_{800}^T}{2,3 \cdot R} \cdot \frac{(T_2 - T_1)}{T_1 \cdot T_2},$$

якщо $\Delta H_{298}^0 = -90440$ Дж/моль; $K_{P,298} = 4,13 \cdot 10^{-10}$.

7. Визначити час реакції τ неповного окиснення метану:



Рівняння швидкості таке:

$$r = \frac{dC}{d\tau} = K \cdot C_{\text{CH}_4}^2 \cdot C_{\text{O}_2};$$

$$\tau = \frac{1}{K} \cdot \int_{x^n}^{x^k} \frac{dx}{\left(C_{\text{CH}_4}^0 - C_{\text{CH}_4}^0 \cdot x\right)^2 \cdot \left(C_{\text{O}_2}^0 - C_{\text{O}_2}^0 \cdot x\right)},$$

при $C_{\text{CH}_4}^0 = 66.6\%$; $C_{\text{O}_2}^0 = 33.4\%$; $\alpha = 0.99$ ч. од; $K = 1,2 \cdot 10^2$.

8. Визначити висоту шару катіоніту при іонітній очистці стічних вод та діаметр реактора, якщо $V_{\text{кат}} = 10 \text{ м}^3$.

$$H = h_L \cdot m \cdot \frac{L}{100};$$

$$h_L = W / \beta \cdot (1 - \varepsilon),$$

де W – швидкість води, яка дорівнює $0,147 \text{ см/с}$;

β – коефіцієнт маси переносу, дорівнює $0,71 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$;

ε – порозність шару іоніту, дорівнює $0,4$.

$$m \cdot L = \int_{X_k}^{X_0} \frac{dx}{x - x^*};$$

$$x^* = \frac{\bar{C}}{(295 - 339 \cdot x)};$$

$$\bar{C} = 2,39 \cdot X + 0,126,$$

де X_k – кінцева концентрація іонів, дорівнює 0,001 мг/л;

X_0 – початкова концентрація іонів у стічних водах, 0,237 мг/л.

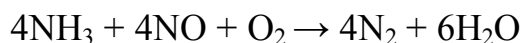
9. Визначте кількість теплоти Q_p , яка необхідна для підігріву 1 кг Al_2O_3 від температури 298 до 1200 К.

$$C_p = 115 + 12,8 \cdot 10^{-3} \cdot T - \frac{35,4 \cdot 10^5}{T^2};$$

$$Q_p = n \cdot \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT,$$

де n – кількість молей Al_2O_3 .

10. Розрахувати реакційний об'єм у реакції очищення газових викидів від оксиду азоту:



Відомо, що $Q_{\text{сум}} = 50000 \text{ м}^3/\text{год}$; $C_{NO} = 0,1 \%$; $C_{NH_3} = 0,11 \%$,
 $C_{O_2} = 2,8 \%$; $C_{N_2} = 96,99 \%$; $\alpha = 95 \%$.

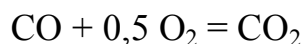
Рівняння для розрахунку:

$$W = K \cdot C_{NH_3}^{0,5} \cdot C_{NO}^{1,5};$$

$$\tau = \frac{1}{K} \cdot \int_{xn}^{xk} \frac{dx}{\left(C_{\text{NH}_3}^0 - C_{\text{NH}_3}^0 \cdot x\right)^{0.5} \cdot \left(C_{\text{NO}}^0 - C_{\text{NO}}^0 \cdot x\right)^{1.5}};$$

$$V_p = Q \cdot \tau.$$

11. Тепловий ефект реакції



при 0 °С і сталому тиску дорівнює $\Delta H = -284,5$ кДж/моль. Мольні теплоємності учасників реакції такі:

$$C_V^{\text{CO}_2} = 35,83 + 9,04 \cdot 10^{-3} T - 8,53 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} \text{ Дж/мольК}$$

$$C_V^{\text{O}_2} = 23,15 + 3,39 \cdot 10^{-3} T - 3,77 \cdot 10^5 \cdot T^{-2} .$$

Розрахувати тепловий ефект реакції при сталому тиску та температурі $T_1 = 25^\circ\text{C}$, $T_2 = 727^\circ\text{C}$.

12. Визначити зміну ентальпії нітрогену при охолодженні 1 м³ викидних газів від 230 до 150. Вміст нітрогену в газах становить 80 % мас. Залежність теплоємності від температури така:

$$C_p = 27,2 + 4,18 \cdot 10^{-3} T, \text{ Дж/ моль град.}$$

13. Визначити кількість тепла, яка поглинається при нагріві 2 кг міді від 25 до 1000 °С. Теплоємність міді від температури

$$C_p = 22,64 + 6,28 \cdot 10^{-3} T, \text{ Дж/моль град.}$$

Контрольні запитання

1. Як знайти \max швидкість реакції окиснення SO_2 з використанням методу числового диференціювання?
2. Визначення першої, другої та третьої похідної та їх використання для знаходження швидкості реакції.
3. Як використовують рівняння термодінамічної роботи? Визначити тиск в проміжних ступенях.
4. Визначити залежність теплоємності від температури з використанням методу інтегрування.
5. Використовуючи визначений інтеграл, обчислити час перебігу хімічної реакції.
6. Як визначити об'єм реактора залежно від ступеня перетворення, використовуючи визначений інтеграл?
7. Вплив кінетичних закономірностей на розрахунок об'єму реактора хімічної реакції методом інтегрування.
8. Визначити константу рівноваги реакції через зміну ентальпії і теплоємності від температури.

6. ЧИСЛОВЕ ІНТЕГРУВАННЯ ЗВИЧАЙНИХ ДИФЕРЕНЦІЙНИХ РІВНЯНЬ. МЕТОД РУНГЕ–КУТТА.

6.1. Теорія методу

Для розв’язання диференціального рівняння

$$\frac{dY}{dX} = k \cdot Y \quad (6.1)$$

знайдемо співвідношення між змінними X та Y у вигляді функціональної залежності:

$$dY = k \cdot (Y \cdot dX). \quad (6.2)$$

З геометричної точки зору необхідно знайти інтегральну поверхню

$$\int \frac{dY}{Y} = \int k \cdot dX, \quad (6.3)$$

яка графічно виглядає так, як показано на рис. 6.1.

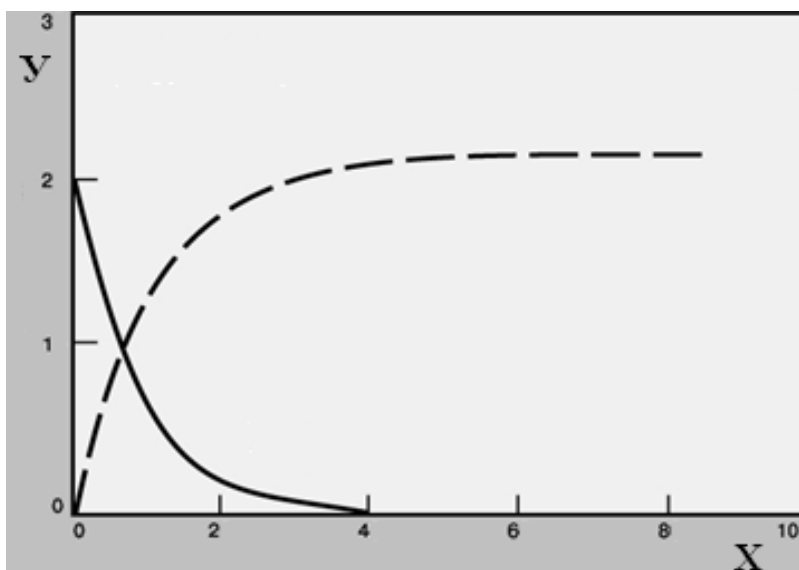


Рисунок 6.1 – Залежність інтегральної поверхні Y від змінної X

Визначаємо зміну аргументу Y при зміні X . У числовому вигляді цей результат знаходять у вигляді таблиці. Найбільш ефективним є метод Рунге – Кутта, який полягає у розрахунку коефіцієнтів у чотирьох точках функції, яка визначається з подальшим обчисленням функції в точках, що задані наперед.

Формули методу Рунге – Кутта такі:

$$T_{1J} = H \cdot F_J \cdot (X_1; Y_{J,I}), \quad (6.4)$$

$$T_{2J} = H \cdot F_J \cdot (X_1 + H/2; Y_{J,I} + T_{1J}/2), \quad (6.5)$$

$$T_{3J} = H \cdot F_J \cdot (X_1 + H/2; Y_{J,I} + T_{2J}/2), \quad (6.6)$$

$$T_{4J} = H \cdot F_J \cdot (X_1 + H; Y_{J,I} + T_{3J}), \quad (6.7)$$

$$Y_{J(I+1)} = Y_{J,I} + (T_{1J} + 2 \cdot (T_{2J} + T_{3J}) + T_{4J})/6, \quad (6.8)$$

де J – номер функції (за числом диференціальних рівнянь);

I – кількість точок в обраному інтервалі, яка визначається змінною Y ;

H – крок інтегрування.

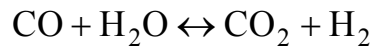
Порядок розрахунку:

- вводимо початкові умови: $X = X_0$; $Y = Y_0$; H ;
- вводимо кількість розрахункових точок Nh та число поділів одного інтервалу Nt ;
- організовуємо обчислення точок методом Рунге – Кутта та значення першої похідної згідно з рівнянням (6.8);
- організовуємо рух на нову задану точку $X = X + H$ і так до виконання заданої кількості Nh ;
- виводимо результати на друк.

6.2. Приклади розв'язання задач

Задача 6.1. Розрахунок часу реакції конверсії вуглецю (II) оксиду

Конверсія вуглецю (II) оксиду відбувається згідно з реакцією:



Розрахувати час перебігу реакції отримання водню масою $G_{\text{H}_2} = 1000$ кг, ступінь перетворення $\alpha = 97\%$. Формули для розрахунку:

$$W = \frac{dP}{d\tau} = K \cdot \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} - K_p^{-1} \cdot P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}}{A \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2}}, \quad (6.9)$$

$$\lg K_p = \frac{2167}{T} + 0,5194 \cdot \lg T + 1,037 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2,331 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 1,277, \quad (6.10)$$

$$K = 10^{10,2 - 34000/4,57 \cdot T}, \quad (6.11)$$

$$A = 10^{2,32 - 8800/4,57 \cdot T}, \quad (6.12)$$

де $\frac{dP}{d\tau}$ – швидкість реакції;

K_p – константа рівноваги реакції;

K – константа швидкості.

Початкові умови: $P_{\text{заг}} = 30$ ат = 3 МПа; $T = 693$ К;

$P_{\text{CO}} = 0,6$ МПа; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 1,7$ МПа; $P_{\text{CO}_2} = 0,15$ МПа; $P_{\text{H}_2} = 0,45$ МПа.

У таблиці 6.1 наведено основні величини, які необхідні для розрахунку часу перебігу реакції, та їх позначення у програмі.

Таблиця 6.1 – Ідентифікатори до програми 6.1

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
P_{CO}	Початкові концентрації компонентів реакції, мПа	Y[0]
$P_{\text{H}_2\text{O}}$		Y[1]
P_{CO_2}		Y[2]
P_{H_2}		Y[3]
T	Температура, К	t
$\frac{dP_{\text{CO}}}{d\tau}$	Швидкість утворення компонентів	FUN[0]
$\frac{dP_{\text{H}_2\text{O}}}{d\tau}$		FUN[1]
$\frac{dP_{\text{CO}_2}}{d\tau}$		FUN[2]
$\frac{dP_{\text{H}_2}}{d\tau}$		FUN[3]
K_p	Константа рівноваги	kp
τ	Час реакції, с	x
H	Шаг інтегрування	h
Nh	Кількість точок інтервалу	nh
Nt	Кількість інтервалів	nt
α	Ступінь перетворення	al
W	Швидкість реакції	r
K	Константа швидкості	k1
$T1[j]$	Точки Рунге – Кутта	T1[k]
$T2[j]$		T2[k]
$T3[j]$		T3[k]
$T4[j]$		T4[k]

Програма 6.1

```
using System;

namespace RUNGE_1
{
    class Program
    {
        static int n;
        static double[] Y;
        static double[] FUN;
        static double r, x;
        static double k1, kp, A;

        static void sdu()
        {
            r = k1 * ((Y[0] * Y[1] - (1 / kp * Y[2] * Y[3])) / (A *
Y[1] + Y[2]));
            FUN[0] = -r;
            FUN[1] = -r;
            FUN[2] = r;
            FUN[3] = r;
        }

        static void Main(string[] args)
        {
            double h, y0, y1, y2, y3, t, all;
            int nt, nh;
            Console.Write("Введіть число рівнянь ? ");
            n = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
            Console.Write("Задайте крок інтегрування ? ");
            h = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
            Console.Write("Задайте число точок інтервалу ? ");
            nh = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
            Console.Write("Задайте число інтервалів ? ");
            nt = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
            Y = new double[n];
            FUN = new double[n];
            double[] W = new double[50];
        }
    }
}
```

```

double[] T1 = new double[n];
double[] T2 = new double[n];
double[] T3 = new double[n];
double[] T4 = new double[n];
double[] XR = new double[50];
double[,] YR = new double[300, 50];
Console.Write("Задайте початкове значення x ? ");
x = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
for (int i = 0; i < n; i++)
{
    Console.Write("Задайте початкове значення Y[{0}] ? ", i);
    Y[i] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    W[i] = Y[i];
}
y0 = Y[0];
y1 = Y[1];
y2 = Y[2];
y3 = Y[3];
Console.Write("Введіть температуру ? ");
t = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
kp = Math.Pow(10, ((2167 / t) + 0.5194 * Math.Log10(t) +
1.037 * Math.Pow(10, -3) * t + 2.331 * Math.Pow(10, -7) *
Math.Pow(t, 2)) + 1.2777);
Console.Write("kp = {0,5:F2} ", kp);
k1 = Math.Pow(10, (10.2 - 34000 / (4.57 * t)));
Console.Write(" k1 = {0,5:F2} ", k1);
A = Math.Pow(10, (2.32 - 8800 / (4.57 * t)));
Console.WriteLine("A = {0,5:F2} ", A);
Console.WriteLine(" Час      CO      H2O      CO2      H2      all");
Console.WriteLine("  x      y[0]      y[1]      y[2]      y[3]      %");
for (int i = 0; i < nt; i++)
{
    for (int j = 0; j < nh; j++)
    {
        sdu();
        for (int k = 0; k < n; k++)
        {
            T1[k] = h * FUN[k];

```

```

        Y[k] = W[k] + T1[k] / 2;
    }
    x = x + h / 2.0;
    sdu();
    for (int k = 0; k < n; k++)
    {
        T2[k] = h * FUN[k];
        Y[k] = W[k] + T2[k] / 2.0;
    }
    sdu();
    for (int k = 0; k < n; k++)
    {
        T3[k] = h * FUN[k];
        Y[k] = W[k] + T3[k];
    }
    x = x + h / 2;
    sdu();
    for (int k = 0; k < n; k++)
    {
        T4[k] = h * FUN[k];
        Y[k] = W[k] + (T1[k] + 2 * T2[k] + 2 * T3[k] + T4[k]) / 6.0;
        W[k] = Y[k];
    }
}
XR[i] = x;
Console.WriteLine(" {0,5:F2} ", XR[i]);
YR[i, 0] = Y[0];
YR[i, 1] = Y[1];
YR[i, 2] = Y[2];
YR[i, 3] = Y[3];
all = (y0 - YR[i, 0]) * 100 / y0;
Console.WriteLine(" {0,5:F3} {1,5:F3} {2,5:F3}
{3,5:F3} {4,5:F2} ", YR[i, 0], YR[i, 1], YR[i, 2], YR[i, 3], all);
}
Console.WriteLine("Кінець роботи програми ");
Console.ReadLine();
}
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 6.2.

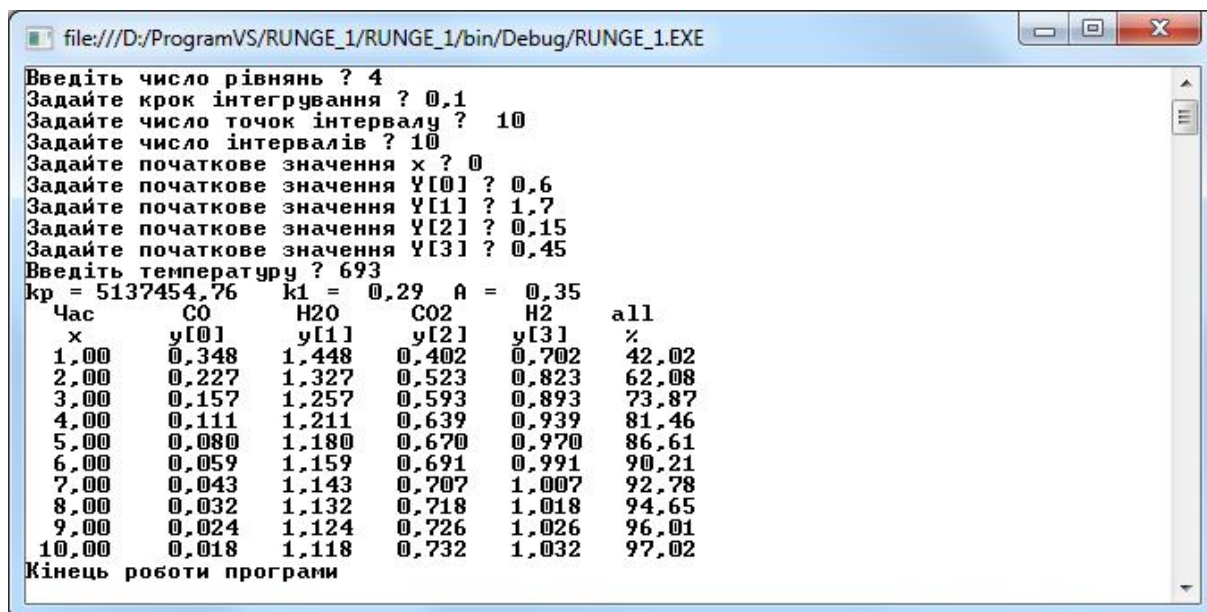


Рисунок 6.2 – Результати розв’язання задачі 6.1

Аналіз результатів розрахунку

Залежність зміни концентрації компонентів від часу реакції наведено на рис. 6.3.

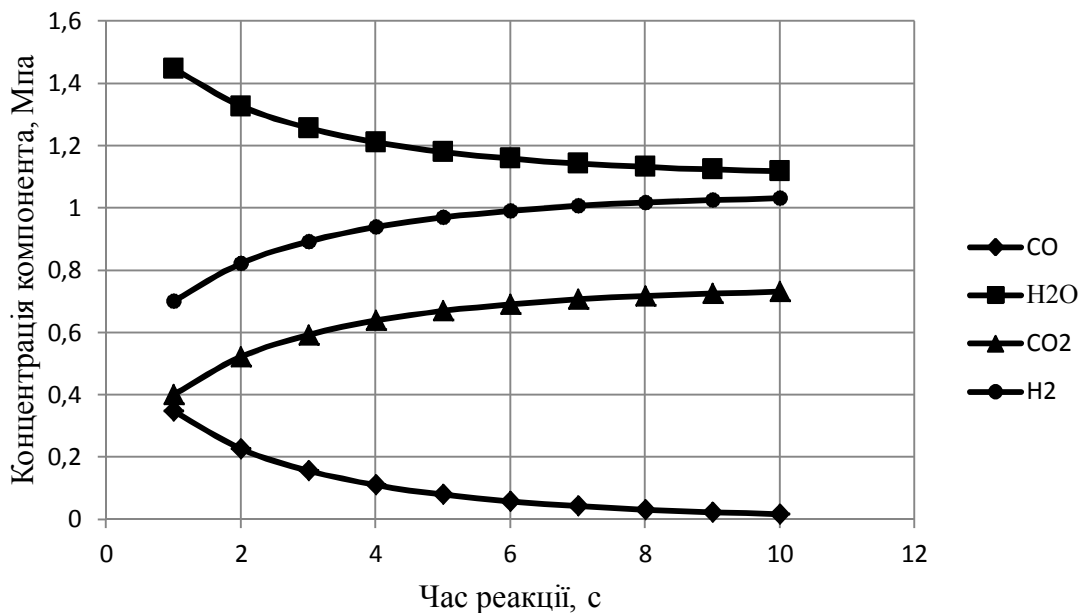
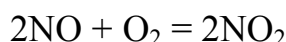


Рисунок 6.3 – Зміна концентрації компонентів від часу реакції

Аналіз даних, наведених на рис. 6.3, показує, що для досягнення 97 % ступеня перетворення достатньо 10 с.

Задача 6.2. Розрахунок часу реакції каталітичного окиснення азоту (II) оксиду

Розрахувати час реакції τ і визначити максимальний вихід NO_2 у реакції:



Рівняння швидкості каталітичного окиснення NO має такий вигляд:

$$W = \frac{dP_{\text{NO}}}{d\tau} = \frac{k_1 \cdot p_{\text{NO}} \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5} \cdot \left[1 - \frac{\varphi}{K_p}\right]}{\left[1 + k_2 \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5} + k_3 \cdot p_{\text{NO}} + k_4 \cdot p_{\text{NO}}\right]^2}, \quad (6.13)$$

де W – швидкість реакції окиснення, моль/м³·с;

K_p – константа рівноваги, яка обчислюється за формулою:

$$\lg K_p = \frac{-5749}{T} + 1,751 \cdot \lg T - 0,0005 \cdot T + 2,836, \quad (6.14)$$

φ – коефіцієнт наближення до рівноваги:

$$\varphi = \frac{P_{\text{NO}_2}}{p_{\text{NO}} \cdot (p_{\text{O}_2})^{0,5}}, \quad (6.15)$$

k_1, k_2, k_3, k_4 – константи швидкості за стадіями, дорівнюють відповідно:

$$k_1 = 173574,3; k_2 = 12,18; k_3 = 72,65; k_4 = 52,8;$$

$p_{\text{NO}}, p_{\text{O}_2}, p_{\text{NO}_2}$ – парціальні тиски компонентів.

У таблиці 6.2 наведено основні величини, які необхідні для розрахунку часу перебігу реакції і визначення максимального виходу NO₂ та їх позначення у програмі.

Таблиця 6.2 – Ідентифікатори до програми 6.2

Змінна	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
$p_{\text{NO}}, p_{\text{O}_2}, p_{\text{NO}_2}$	Початкові концентрації компонентів, мПа	y[0], y[1], y[2]
$\frac{dp_{\text{NO}}}{d\tau}, \frac{dp_{\text{NO}_2}}{d\tau}, \frac{dp_{\text{NO}_2}}{d\tau}$	Швидкості зміни концентрації NO, O ₂ , NO ₂ , моль/(м ³ с)	FUN[0], FUN [1], FUN [2]
τ	Час реакції, с	x
n	Кількість рівнянь та компонентів реакції	n
H	Крок інтегрування	h
nh	Кількість кроків у зазначеному інтервалі	nh
nt	Кількість точок, накреслених за час реакції	nt
k_1, k_2, k_3, k_4	Константи швидкості	k1, k2,k3,k4
T	Температура процесу	t
y	Коефіцієнт наближення рівноваги	Y
Kp	Константа рівноваги	kp
φ	Коефіцієнт наближення до рівноваги	Q
α	Ступінь окиснення, част. од.	all

Програма 6.2

```
using System;

namespace RUNGE_2
{
    class Program
    {
```

```

static int n;
static double[] Y;
static double[] FUN;
static double Q, x;
static double k1, k2, k3, k4, kp;

static void sdu()
{
    k1 = 173574.3;
    k2 = 12.18;
    k3 = 72.65;
    k4 = 52.8;
    Q = Y[2] / (Y[0] * Math.Pow(Y[1], 0.5));
    FUN[0] = -k1 * Y[0] * Math.Pow(Y[1], 0.5) * (1 -
Math.Sqrt(Q / kp)) / Math.Pow((1 + k2 * Math.Pow(Y[1], 0.5) + k3 *
Y[0] + k4 * Y[2]), 2);
    FUN[1] = -0.5 * (k1 * Y[0] * Math.Pow(Y[1], 0.5) * (1 -
Math.Sqrt(Q / kp)) / Math.Pow((1 + k2 * Math.Pow(Y[1], 0.5) + k3 *
Y[0] + k4 * Y[2]), 2));
    FUN[2] = k1 * Y[0] * Math.Pow(Y[1], 0.5) * (1 -
Math.Sqrt(Q / kp)) / Math.Pow((1 + k2 * Math.Pow(Y[1], 0.5) + k3 *
Y[0] + k4 * Y[2]), 2);
}

static void Main(string[] args)
{
    double h, y0, y1, y2, t, all;
    int nt, nh;
    Console.Write("Введіть число рівнянь ? ");
    n = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
    Console.Write("Задайте крок інтегрування ? ");
    h = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    Console.Write("Задайте число обчислюваних кроків між
двома величинами, \n які виводяться на друк ? ");
    nh = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
    Console.Write("Задайте число розрахункових точок? ");
    nt = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
    Y = new double[n];

```

```

FUN = new double[n];
double[] W = new double[50];
double[] T1 = new double[n];
double[] T2 = new double[n];
double[] T3 = new double[n];
double[] T4 = new double[n];
double[] XR = new double[50];
double[,] YR = new double[100, 50];
Console.Write("Задайте початкові значення x ? ");
x = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
x = 0;
for (int i = 0; i < n; i++)
{
    Console.Write("Задайте початкові значення Y[{0}] ? ", i);
    Y[i] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    W[i] = Y[i];
}
y0 = Y[0];
y1 = Y[1];
y2 = Y[2];
Console.Write("Введіть температуру, град. К ? ");
t = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.WriteLine();
kp = Math.Pow(10, (-5749 / t + 1.751 * Math.Log10(t) -
0.0005 * t + 2.839));
kp = 1 / kp;
Console.WriteLine(" Час      NO      O2      NO2      Alfa");
Console.WriteLine(" X      y[0]      y[1]      y[2]      %");
for (int i = 0; i < nt; i++)
{
    for (int j = 0; j < nh; j++)
    {
        sdu();
        for (int k = 0; k < n; k++)
        {
            T1[k] = h * FUN[k];
            Y[k] = W[k] + T1[k] / 2;
        }
    }
}

```



```

        x = x + h / 2.0;
        sdu();
        for (int k = 0; k < n; k++)
        {
            T2[k] = h * FUN[k];
            Y[k] = W[k] + T2[k] / 2.0;
        }
        sdu();
        for (int k = 0; k < n; k++)
        {
            T3[k] = h * FUN[k];
            Y[k] = W[k] + T3[k];
        }
        x = x + h / 2;
        sdu();
        for (int k = 0; k < n; k++)
        {
            T4[k] = h * FUN[k];
            Y[k] = W[k] + (T1[k] + 2 * T2[k] + 2 * T3[k] + T4[k]) / 6.0;
            W[k] = Y[k];
        }
    }
    XR[i] = x;
    Console.Write(" {0,5:F3}  ", XR[i]);
    YR[i, 0] = Y[0];
    YR[i, 1] = Y[1];
    YR[i, 2] = Y[2];
    all = (y0 - YR[i, 0]) * 100 / y0;
    Console.WriteLine(" {0,5:F3}      {1,5:F3}
{2,5:F3}  {3,5:F2}", YR[i, 0], YR[i, 1], YR[i, 2], all);
    }
    Console.WriteLine("Кінець роботи програми!");
    Console.ReadLine();
}
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 6.4.

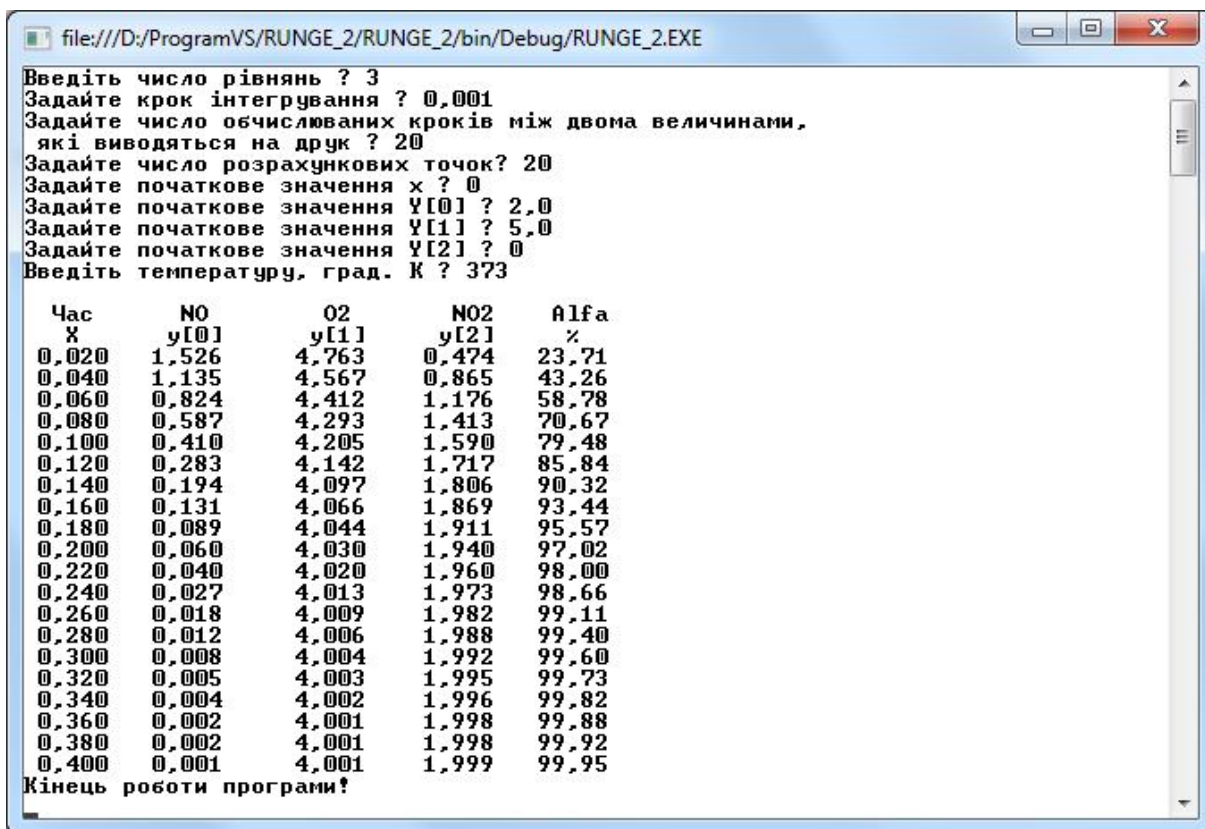


Рисунок 6.4 – Результати розв’язання задачі 6.2

Аналіз результатів розрахунку

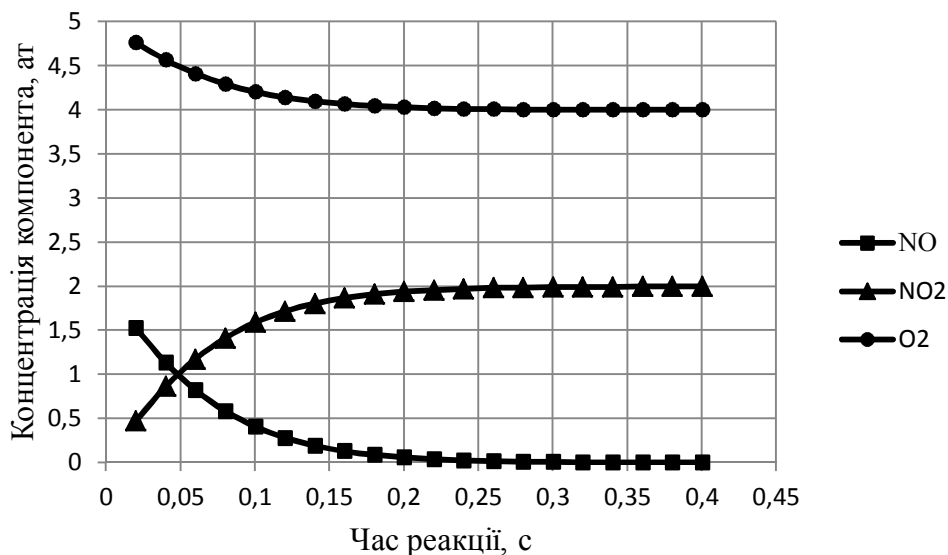
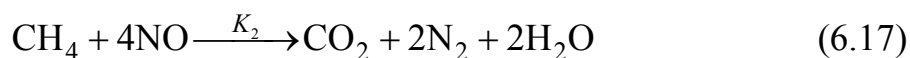
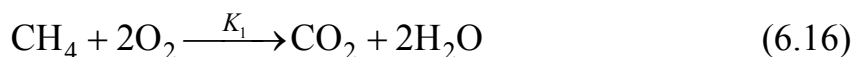


Рисунок 6.5 – Залежність зміни концентрації компонентів від часу

Аналіз даних, які наведені на рис. 6.5, показує, що для досягнення 99 % ступеня перетворення достатньо 0,26 с.

Задача 6.3. Очищення від NO_x методом відновлення природним газом відбувається за двома реакціями, при цьому реакція (6.16) проводиться для випалювання кисню та створення відновного середовища, а реакція (6.17) – безпосередньо для очищення від NO_x .



При цьому рівняння для визначення швидкостей реакцій мають вигляд:

$$W_1 = K_1 \cdot C_{\text{CH}_4}^{1,3} \cdot C_{\text{O}_2} \quad (6.18)$$

$$W_2 = K_2 \cdot C_{\text{CH}_4} \cdot C_{\text{NO}} \quad (6.19)$$

Тоді рівняння швидкостей за кожним компонентом мають вигляд:

$$\frac{dC_{\text{O}_2}}{dL} = -2 \cdot F \cdot K_1 \cdot C_{\text{CH}_4}^{1,3} \cdot C_{\text{O}_2} \quad (6.20)$$

$$\frac{dC_{\text{NO}}}{dL} = -4 \cdot F \cdot K_2 \cdot C_{\text{CH}_4} \cdot C_{\text{NO}} \quad (6.21)$$

$$\frac{dC_{\text{CH}_4}}{dL} = -F \cdot \left[K_1 \cdot C_{\text{CH}_4}^{1,3} \cdot C_{\text{O}_2} + K_2 \cdot C_{\text{CH}_4} \cdot C_{\text{NO}} \right] \quad (6.22)$$

$$\frac{dT}{dL} = -\frac{F}{C_p} \cdot \left[\Delta H_1 \cdot K_1 \cdot C_{\text{CH}_4}^{1,3} \cdot C_{\text{O}_2} + \Delta H_2 \cdot K_2 \cdot C_{\text{CH}_4} \cdot C_{\text{NO}} \right] \quad (6.23)$$

$$\tau = \frac{L}{w}, \quad (6.24)$$

де L – довжина реакційної зони, м;
 w – лінійна швидкість, м/с;
 F – поверхня апарата, м²;
 C_p – теплоємність реакційної суміші, кДж/(моль К);
 T – температура, К;
 τ – час перебігу реакції, с.
 ΔH_1 – тепловий ефект 1-ї реакції, кДж/моль;
 ΔH_2 – тепловий ефект 2-ї реакції, кДж/моль;
 K_1 – константа швидкості 1-ї реакції;
 K_2 – константа швидкості другої реакції.
 Розрахувати розміри апарата, необхідні для очищення від NO_x.

Початкові дані:

$\Delta H_1 = 800$ кДж/моль; $\Delta H_2 = 956$ кДж/моль; $C_p = 31,2$ кДж/моль;

$$K_1 = 2,5 \cdot 10^3 \cdot e^{\frac{-11,8}{R \cdot T}}, \quad K_2 = 1,6 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{-28,8}{R \cdot T}}$$

$C_{O_2} = 0,03$ (ч. од.); $C_{NO} = 0,001$ (ч. од.);

$C_{CH_4} = 0,032$ (ч. од.); $T = 973$ К; $L = 0$;

$$f = 0,785d^2 = 0,785 \cdot 3^2 = 7,065 \text{ м}^2.$$

Розрахувати розміри апарата, необхідні для очищення від NO_x за допомогою розв'язання систем диференціальних рівнянь методом Рунге–Кутта.

Порядок розрахунку:

- вводимо початкові умови: $X = X_0$, $Y = Y_0$, H ;
- вводимо кількість розрахункових точок Nh та число поділів одного інтервалу Nt
- організовуємо обчислення точок Рунге–Кутта та значення першої похідної:

$$Y_{J(I+1)} = Y_{J,I} + (T_{1J} + 2 \cdot (T_{2J} + T_{3J}) + T_{4J}) / 6;$$

– організовуємо рух на нову задану точку: $X=X+H$ і так до виконання заданої кількості Nh;

– виводимо на друк.

Для розв’язання системи рівнянь 6.20–6.23 вводимо такі позначення:

$$FUN[0] = \frac{dC_{O_2}}{dL}$$

$$Y[0] = C_{O_2}$$

$$FUN[1] = \frac{dC_{NO}}{dL}$$

$$Y[1] = C_{NO}$$

$$FUN[2] = \frac{dC_{CH_4}}{dL}$$

$$Y[2] = C_{CH_4}$$

$$FUN[3] = \frac{dT}{dL}$$

$$Y[3] = T$$

$$x = L.$$

Записуємо систему рівнянь 6.20 – 6.23 у машинному вигляді:

```

FUN[0] = -2 * f * 3.5E-1 * Math.Exp(-11.8 / (r * Y[3])) *
Math.Pow(Y[2], 1.3) * Y[0];
FUN[1] = -4 * f * 2.6E-2 * Math.Exp(-78.8 / (r * Y[3])) * Y[2] *
Y[1];
FUN[2] = -f * (3.5E-1 * Math.Exp(-11.8 / (r * Y[3])) *
Math.Pow(Y[2], 1.3) * Y[0] + 2.6E-2 * Math.Exp(-78.8 / (r * Y[3])) *
Y[2] * Y[1]);
FUN[3] = -f / cp * (h1 * 3.5E-1 * Math.Exp(-11.8 / (r * Y[3])) *
Math.Pow(Y[2], 1.3) * Y[0] + h2 * 2.6E-2 * Math.Exp(-78.8 / (r *
Y[3])) * Y[2] * Y[1]);

```

У табл. 6.3 наведені ідентифікатори програми.

Таблиця 6.3 – Ідентифікатори до програми 6.3

Змінна	Пояснення	Позначення в програмі
$C_{O_2}^0$	початкові концентрації компонентів, частки одиниці	$Y[0]$
C_{NO}^0		$Y[1]$
$C_{CH_4}^0$		$Y[2]$
T	температура, К	$Y[3]$
C_{O_2}, C_{NO}	поточні концентрації компонентів	$YR[i, k]$
$\frac{dC_{O_2}}{dL}$	швидкість процесу за компонентами	$FUN[0]$
$\frac{dC_{NO}}{dL}$		$FUN[1]$
$\frac{dC_{CH_4}}{dL}$		$FUN[2]$
$\frac{dT}{dL}$	зміна температури	$FUN[3]$
H	шаг інтегрування	h
Nt	кількість точок за тривалістю реакції	nt
Nh	число обчислювальних кроків між двома величинами, що виводяться на друк	nh
L	висота шару каталізатора	x

Програма 6.3

```

using System;

namespace RUNGE_3
{
    class Program
    {
        static int n;
        static double[] Y;
        static double[] FUN;
    }
}

```

```

static double x;
static double r, f, cp, h1, h2;

static void sdu()
{
    FUN[0] = -2 * f * 3.5E-1 * Math.Exp(-11.8 / (r * Y[3]))
* Math.Pow(Y[2], 1.3) * Y[0];
    FUN[1] = -4 * f * 2.6E-2 * Math.Exp(-78.8 / (r * Y[3]))
* Y[2] * Y[1];
    FUN[2] = -f * (3.5E-1 * Math.Exp(-11.8 / (r * Y[3])) *
Math.Pow(Y[2], 1.3) * Y[0] + 2.6E-2 * Math.Exp(-78.8 / (r * Y[3])) *
Y[2] * Y[1]);
    FUN[3] = -f / cp * (h1 * 3.5E-1 * Math.Exp(-11.8 / (r *
Y[3])) * Math.Pow(Y[2], 1.3) * Y[0] + h2 * 2.6E-2 * Math.Exp(-78.8 /
(r * Y[3])) * Y[2] * Y[1]);
}

static void Main(string[] args)
{
    h1 = 800; h2 = 956; cp = 31.2; r = 8.314;
    double h; int nt, nh;
    Console.Write("Введіть площу поверхні апарата, м^2 ? ");
    f = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    Console.Write("Введіть кількість рівнянь ? ");
    n = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
    Console.Write("Введіть крок інтегрування ? ");
    h = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    Console.Write("Введіть кількість обчислювальних кроків
між двома велечинами, які \n виводяться на друк ? ");
    nh = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
    Console.Write("Введіть кількість розрахункових точок ? ");
    nt = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
    Y = new double[n];
    FUN = new double[n];
    double[] W = new double[n];
    double[] T1 = new double[n];
    double[] T2 = new double[n];
    double[] T3 = new double[n];

```

```

double[] T4 = new double[n];
double[] XR = new double[nt];
double[,] YR = new double[nt, n];
Console.Write("Задайте початкове значення x ? ");
x = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
for (int i = 0; i < n; i++)
{
    Console.Write("Задайте початкове значення Y[{0}] ? ", i);
    Y[i] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    W[i] = Y[i];
}
Console.WriteLine();
Console.WriteLine(" Висота          02          NO
CH4      T");
Console.WriteLine("      x          y[0]          y[1]
y[2]      y[3]");
for (int i = 0; i < nt; i++)
{
    for (int j = 0; j < nh; j++)
    {
        sdu();
        for (int k = 0; k < n; k++)
        {
            T1[k] = h * FUN[k];
            Y[k] = W[k] + T1[k] / 2;
        }
        x = x + h / 2.0;
        sdu();
        for (int k = 0; k < n; k++)
        {
            T2[k] = h * FUN[k];
            Y[k] = W[k] + T2[k] / 2.0;
        }
        sdu();
        for (int k = 0; k < n; k++)
        {
            T3[k] = h * FUN[k];
            Y[k] = W[k] + T3[k];
        }
    }
}

```



```

    }
    x = x + h / 2;
    sdu();
    for (int k = 0; k < n; k++)
    {
        T4[k] = h * FUN[k];
        Y[k] = W[k] + (T1[k] + 2 * T2[k] + 2 * T3[k] + T4[k]) / 6.0;
        W[k] = Y[k];
    }
    }
    XR[i] = x;
    Console.Write(" {0:E2} ", XR[i]);
    YR[i, 0] = Y[0]; YR[i, 1] = Y[1];
    YR[i, 2] = Y[2]; YR[i, 3] = Y[3];
    Console.WriteLine(" {0:E3}      {1:E3}      {2:E3}
{3:E3}", YR[i, 0], YR[i, 1], YR[i, 2], YR[i, 3]);
    }
    Console.WriteLine("Кінець роботи програми!");
    Console.ReadLine();
}
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 6.6.

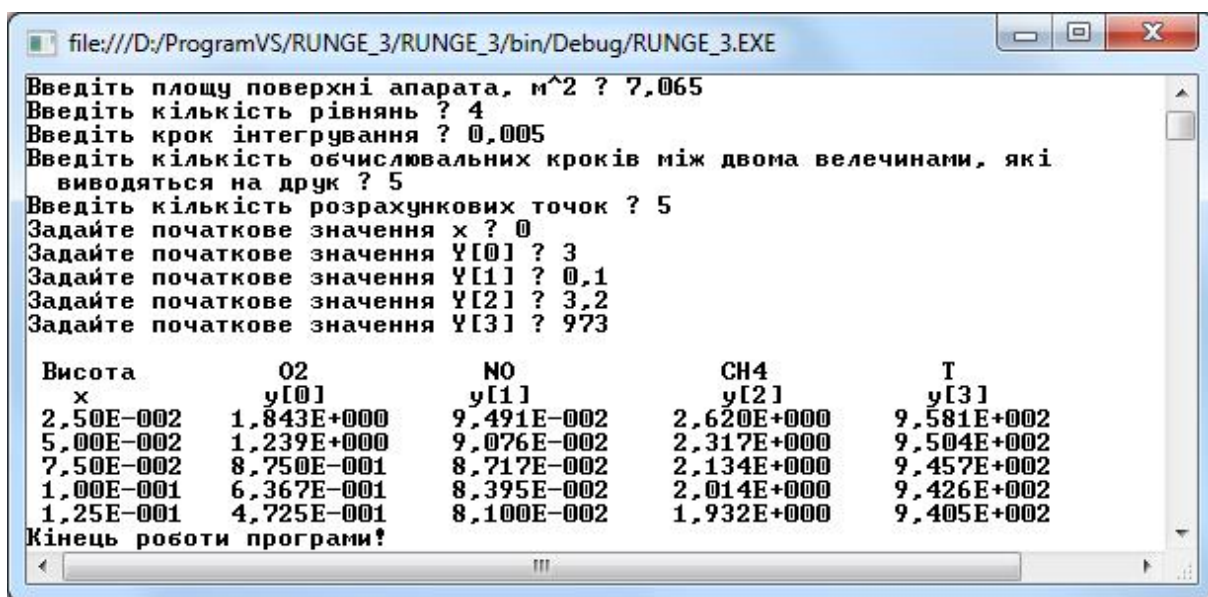


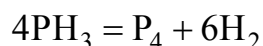
Рисунок 6.6 – Результати розв'язання задачі 6.3

Обговорення одержаних результатів

Таким чином, для досягнення концентрації NO в межах ГДК ($5 \cdot 10^{-5}$ ч. од.) достатньо реакційної висоти шару каталізатора 0,15 м.

6.3. Завдання для самостійної роботи

1. Визначити час перебігу реакції τ розкладу фосфіну:

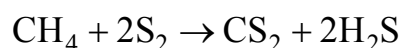


$$W_{\text{PH}_3} = \frac{dC_{\text{PH}_3}}{d\tau} = -K \cdot C_{\text{PH}_3},$$

$$\lg K = -\frac{18693}{T} + 2 \cdot \lg T + 12.13,$$

якщо $K = 2,78 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$; $P = 4,6 \text{ ат}$; $al = 0,8 \text{ ч. од}$; $T = 900 \text{ К}$; $\tau = 0 \rightarrow 10 \text{ с}$;
 $C_{\text{PH}_3} = 0,95 \text{ ч. од}$.

2. Реакція взаємодії метану з сіркою проводиться при $T = 873 \text{ К}$ і $P = 1 \text{ ат}$:

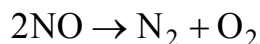


Розрахувати час перебігу реакції τ . Диференціальне рівняння швидкості:

$$W = \frac{dC}{d\tau} = K \cdot P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{S}_2}^2,$$

якщо $K = 11,9$; $C_{\text{CH}_4} = 0,33 \text{ ч. од}$; $C_{\text{S}_2} = 0,66 \text{ ч. од}$; $\tau = 0 \rightarrow 20 \text{ с}$; $al = 95 \%$.

3. Очищення від NO здійснюють методом каталітичного розкладання:

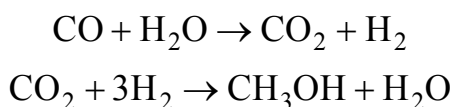


Розрахувати час реакції τ розкладання NO. Рівняння швидкості реакції:

$$W = \frac{K \cdot C_{\text{NO}}}{1 + K_{\text{O}_2} \cdot C_{\text{O}_2}},$$

якщо $K = 5,12 \cdot 10^{-4}$; $K_{\text{O}_2} = 44,33 \cdot 10^{-3}$; $C_{\text{NO}} = 0,2 \%$; $C_{\text{O}_2} = 3 \%$;
 $\tau = 0 \rightarrow 5000 \text{ с}$; $al = 85 \%$.

4. Розрахувати час реакції синтезу метанолу τ :



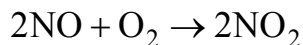
Диференціальні рівняння:

$$W_1 = \frac{K_K \cdot K_2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}} \cdot [1 - P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2} / (K_{P1} \cdot P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}})]}{(K_1 \cdot P_{\text{CO}} + K_2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + K_1 \cdot K_2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}})},$$

$$W_2 = \frac{K_M \cdot K_2 \cdot P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot [1 - P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CH}_3\text{OH}} / (K_{P2} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^3)]}{(K_1 \cdot P_{\text{CO}_2} + K_2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + K_1 \cdot K_2 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}_2})},$$

якщо $K_K = 4,15$; $K_M = 4,1$; $K_I = 18$; $K_2 = 23$; $K_{P1} = 102,205$; $K_{P2} = 2,858 \cdot 10^{-5}$;
 $\tau = 0 \rightarrow 2 \text{ с}$; $P_{\text{CO}} = 5 \text{ МПа}$; $P_{\text{H}_2} = 7,5 \text{ МПа}$; $P_{\text{CO}_2} = 2,5 \text{ МПа}$; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ МПа}$;
 $al = 3 \%$.

5. У технології отримання нітратної кислоти дуже важлива реакція окиснення NO:



Розрахувати час реакції τ для максимального виходу NO_2 .

Рівняння швидкості:

$$W = \frac{dC}{d\tau} = K \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{O}_2},$$

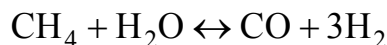
$$C_{\text{NO}} = \frac{(C_{\text{NO}}^0 - x) \cdot P \cdot 273}{(1 - 0.5 \cdot x) \cdot 22,4 \cdot T},$$

$$C_{\text{O}_2} = \frac{(C_{\text{O}_2}^0 - x) \cdot P \cdot 273}{(1 - 0,5 \cdot x) \cdot 22,4 \cdot T},$$

при $C_{\text{NO}}^0 = 0,08$ ч. од.; $C_{\text{O}_2}^0 = 0,06$ ч. од.; $K = 4,2 \cdot \frac{705 - t}{36 + t}$;

$T = 300$ К; $al_{\text{NO}} = 84$ %; $P = 7,3$ ат.

6. Водень отримують з вуглеводних газів і водяної пари за реакцією:



Розрахувати час реакції τ для максимального виходу водню при $P = 3$ МПа; $T = 1123$ К; $E = 65$ кДж/моль; $R = 8,314$ Дж/моль·град; $al = 99,7$ %; $P_{\text{CH}_4} = 0,66$ МПа; $P_{\text{H}_2\text{O}} = 2,34$ МПа; $\tau = 0 \rightarrow 5$ с.

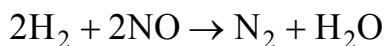
Рівняння швидкості реакції має вигляд:

$$W_{\text{CH}_4} = \frac{dC}{d\tau} = K_0 \cdot e^{-E/RT} \cdot \frac{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} + 10 \cdot P_{\text{H}_2}} \left(1 - \frac{\varphi}{Kp}\right),$$

де φ – ступінь наближення до рівноваги, $\varphi = 0,9$; $K_0 = 2 \cdot 10^3$.

$$K_p = -\frac{9840}{T} + 8,343 \cdot \lg T - 2,059 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,178 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 11,96.$$

7. Відновлення азоту (II) оксиду воднем здійснюється за реакцією:



Розрахувати час реакції τ для досягнення $al_{\text{NO}} = 97 \%$.

Диференціальне рівняння:

$$\text{a) } W = K \cdot C_{\text{NO}}^2 \cdot C_{\text{H}_2},$$

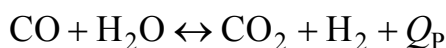
$$K = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}; C_{\text{NO}} = 0,1 \%; C_{\text{H}_2} = 0,12 \%; \tau = 0 \rightarrow 6 \text{ c}.$$

$$\text{б) } W = \frac{K \cdot C_{\text{NO}} \cdot C_{\text{H}_2}}{(1 + a \cdot C_{\text{NO}} + b \cdot C_{\text{H}_2})^2},$$

$$K = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}; a = 0,01; b = 0,15;$$

$$C_{\text{NO}} = 0,1 \%; C_{\text{H}_2} = 0,12 \%; \tau = 0 \rightarrow 6 \text{ c}.$$

8. Визначити час реакції τ низькотемпературної конверсії вуглецю (II) оксиду:



Рівняння швидкості:

$$\text{a) } r_{\text{CO}} = K \cdot P_{\text{CO}} \left(1 - \frac{1}{K_p} \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \right), \quad K = 0,3 \cdot 10^5 \cdot e^{-E/(R \cdot T)},$$

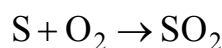
$$E = 45,2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; T = 420 \text{ K}; C_{\text{CO}} = 2,43 \%; C_{\text{CO}_2} = 10,34 \%; C_{\text{H}_2} = 41,43 \%;$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 31,47 \%; al_{\text{CO}} = 85,6 \%; \tau = 0 \rightarrow 5 \text{ c};$$

$$6) r_{\text{CO}} = K \cdot \left[\frac{b_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}} - \left(\frac{1}{Kp} \right) \cdot b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{(1 + b_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2})} \right],$$

$$K = 1 \cdot 10^9 \cdot e^{-E/(R \cdot T)}; E = 69,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; b_{\text{H}_2\text{O}} = 80,07 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; b_{\text{CO}_2} = 75,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

9. Розрахувати час τ реакції:

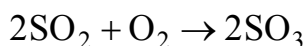


$$W = K \cdot C_{\text{S}}^n \cdot C_{\text{O}_2}^m,$$

$$\lg K = B - A/T,$$

якщо $A = 2510$; $B = 3,49$; $T = 1103 \text{ K}$; $m = 1,3$; $n = 1$; $\tau = 1 \rightarrow 10 \text{ с}$.

10. Розрахувати час τ реакції:



$$W = K_1 \cdot C_{\text{O}_2} \left(\frac{C_{\text{SO}_2}}{C_{\text{SO}_3}} \right) \left(1 - \frac{1}{Kp} \cdot \frac{C_{\text{SO}_3}^2}{C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}} \right),$$

$$\lg Kp = \frac{4905,5}{T} - 4,645;$$

$K_1 = 0,246$; $T = 700 \text{ K}$; $C_{\text{SO}_2} = 8 \% \text{ об}$; $C_{\text{O}_2} = 12 \% \text{ об}$.

11. Визначити тиск у реакції синтезу аміаку $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$

Рівняння рівноваги концентрації NH_3 таке:

$$Z_p = 1 = \frac{1,54}{P \cdot Kp} - \sqrt{\left(1 + \frac{1,54}{P \cdot Kp} \right)^2 - 1}$$

$$\lg Kp = -\frac{2074,8}{T} + 2,4943 \lg T + aT - 1,8564 \cdot 10^{-7} T^2 + c.$$

Залежність коефіцієнтів a і c від тиску

P , МПа	30	60	100
$a \cdot 10^3$	0,1256	1,0856	2,6833
c	-2,206	-3,059	-4,473

$$T = 723 \text{ К}, Z_p = 35,87 \% \text{ об}, P = ?$$

12. Реакції розкладу озону такі:



$$\frac{dC_{\text{O}_3}}{d\tau} = -K_1 C_{\text{O}_3} + K_2 C_{\text{O}} C_{\text{O}_2} - K_3 C_{\text{O}} C_{\text{O}_3}$$

$$\frac{dC_{\text{O}}}{d\tau} = K_1 C_{\text{O}_3} - K_2 C_{\text{O}} C_{\text{O}_2} - K_3 C_{\text{O}} C_{\text{O}_3}$$

$$\frac{dC_{\text{O}_2}}{d\tau} = K_1 C_{\text{O}_3} - K_2 C_{\text{O}} C_{\text{O}_2} + 2K_3 C_{\text{O}} C_{\text{O}_3}$$

Початкові умови

$$\text{Дано: } C_{\text{O}_3} = 0,01 \text{ моль/л; } C_{\text{O}} = 0; C_{\text{O}_2} = 0$$

$$\tau = ? \quad \alpha = 80 \%$$

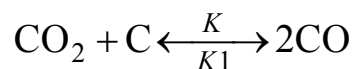
13. Розрахувати ступінь модифікаційного перетворення $\text{IV} \rightarrow \text{III}$ в амоніачній селітрі

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (1-\alpha)^n,$$

$$\text{де } K_0 = 12 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}; E = 38 \text{ кДж/моль}; n = 1; T = 320 \text{ К} - 350 \text{ К};$$

$$R = 8,314 \text{ кДж/моль}; \tau = 0 - 40 \text{ хв}.$$

14. Реакція взаємодії вуглецю (IV) оксиду з вуглецем така:

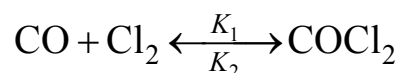


$$W = K_0 \left(\frac{P_{\text{CO}_2}}{1 + K_1 P_{\text{CO}}} \right)$$

$$K_0 = 0,325 \cdot 10^8 \exp(-48000/RT); K_1 = 0,53 \cdot 10^{-10} (58500/RT)$$

$$P_{\text{CO}_2} = 0,12 - 0,92 \text{ ат}; T = 700 - 780^\circ \text{C}.$$

15. Синтез фосгену



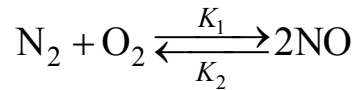
$$W = K_1 C_{\text{CO}}^{n1} C_{\text{Cl}_2}^{n2} - K_2 C_{\text{Cl}_2}^{m1} C_{\text{COCl}_2}^{m2}$$

№	W	Кон.		
		$C_{\text{CO}} - x_1$	$C_{\text{Cl}_2} - x_2$	$C_{\text{COCl}_2} - x_2$
1	-1	1	1	1
2	0	2	1	1
3	0	1	2	1
4	2,828	2	2	1
5	-3,0	1	1	2
6	-2,0	2	1	2
7	-2,828	1	2	2
8	0	2	2	2
9	-0,922	1,5	1,5	1,5

$$W = K_1 C_{\text{CO}} C_{\text{Cl}_2}^{3/2} - K_2 C_{\text{CO}}^{0,5} C_{\text{COCl}_2}$$

$$K_1 = 1; \quad K_2 = 2; \quad n_1 = 1; \quad n_2 = 1,5; \quad m_1 = 0,5; \quad m_2 = 1.$$

16. Розрахувати час реакції і реакційний об'єм отримання азоту (II) оксиду із повітря



Диференціальне рівняння

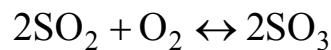
$$W = K_1 \cdot P_{\text{N}_2} \cdot P_{\text{O}_2} - K_2 P_{\text{NO}}^2$$

$$K_1 = 8,413 \cdot 10^{-1}; \quad K_2 = 3,048 \cdot 10^{-6,3};$$

$$P = 0,1 \text{ МПа}; \quad P_{\text{N}_2} = 0,079 \text{ МПа}; \quad P_{\text{O}_2} = 0,021 \text{ МПа}.$$

$$\alpha = 15 \%. \text{ Час реакції: } 0\text{--}15 \text{ с.}$$

17. Розрахувати час реакції

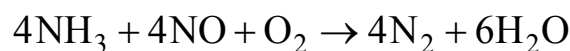


$$W = K \frac{C_{\text{SO}_2} \cdot C_{\text{O}_2}}{C_{\text{SO}_2} + C_{\text{SO}_3}} \left[1 - \left(\frac{C_{\text{SO}_3}}{K_p \cdot C_{\text{SO}_2} \cdot C_{\text{O}_2}^{0,5}} \right)^2 \right]$$

$$\tau = 0 \div 1 \text{ с.}; \quad K = 1,2; \quad \ln K_p = \frac{5074,8}{T} - 4,8177; \quad T = 420^\circ\text{C}; \quad \alpha = 0,997.$$

$$C_{\text{SO}_2} = 0,09 \text{ д. од.}; \quad C_{\text{SO}_3} = 0,001 \text{ д. од.}; \quad C_{\text{O}_2} = 0,12 \text{ д. од.}$$

18. Очищення від NO_x здійснюється каталітичним методом селективного відновлення амоніаком у присутності кисню за реакцією



Розрахувати час реакції для очищення NO на 95 % і реакційний об'єм. Склад реакційної суміші:

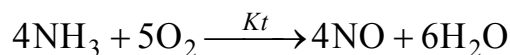
$$V_{\text{см}} = 40000 \text{ м}^3/\text{год}; C_{\text{NO}} = 0,15\%; C_{\text{NH}_3} = 0,16\%; C_{\text{O}_2} = 3,0\%;$$

$$W = 13,68 \cdot \exp(-9300/RT) C_{\text{NO}}^{0,2} \cdot C_{\text{NH}_3}^{0,12};$$

$$T = 573 \text{ K}; R = 8,314 \text{ Дж/моль К};$$

$$\tau = 0 - 5 \text{ с.}$$

19. Розрахувати час реакції



Склад суміші: $C_{\text{NH}_3} = 10,6\%$; $C_{\text{O}_2} = 18,5\%$; $C_{\text{N}_2} = 70,9\%$.

Кінетична модель наступна:

$$\frac{dC_{\text{NH}_3}}{d\tau} = \frac{-K \cdot C_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{O}_2}^{0,5}}{(1 + K_1 \cdot C_{\text{NH}_3})(1 + K_2 C_{\text{O}_2}^{0,5})}$$

$$\frac{dC_{\text{O}_2}}{d\tau} = \frac{-1,25 \cdot K \cdot C_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{O}_2}^{0,5}}{(1 + K_1 \cdot C_{\text{NH}_3})(1 + K_2 C_{\text{O}_2}^{0,5})}$$

$$\frac{dC_{\text{NO}}}{d\tau} = \frac{K \cdot C_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{O}_2}^{0,5}}{(1 + K_1 \cdot C_{\text{NH}_3})(1 + K_2 C_{\text{O}_2}^{0,5})}$$

$$\frac{dC_{\text{N}_2}}{d\tau} = \frac{K_2 \cdot C_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{NO}} + K_1 \cdot C_{\text{NH}_3}}{(1 + K_1 \cdot C_{\text{NH}_3} + K_2 \cdot C_{\text{O}_2}^{0,5})}$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2\text{O}}}{d\tau} = \frac{1,5 \cdot K \cdot C_{\text{NH}_3} \cdot C_{\text{O}_2}^{0,5}}{(1 + K_1 \cdot C_{\text{NH}_3})(1 + K_2 \cdot C_{\text{O}_2}^{0,5})}$$

$$K = 30000 \text{ с}^{-1}; K_1 = 400 \text{ с}^{-1}; K_2 = 600 \text{ с}^{-1}$$

Контрольні запитання

1. Як оцінити вплив концентрацій компонентів на швидкість реакції числовим методом Рунге–Кутта?
2. Які параметри потрібно врахувати при визначенні початкових умов хімічного процесу.
3. Визначте графічно схему зміни концентрацій компонентів від часу реакції.
4. Як розрахувати час реакції і визначити тах ступінь перетворення початкових компонентів?
5. Як враховується точність розрахунку швидкості і перетворення хімічної реакції при використанні методу Рунге–Кутта?
6. Вибір кінетичних закономірностей перебігу хімічної реакції для розрахунку об'єма реактора.

7. МЕТОДИ ОПТИМІЗАЦІЇ

7.1. Багатовимірна оптимізація. Модифікований метод Хука – Дживса

7.1.1. Теорія методу

При наявності обмежень на параметри обчислюють значення функції за кожною змінною, проводять їх порівняння і визначають рух до мінімуму. Рух за кожною координатою проводиться з використанням вибраного кроку h :

$$x_{1,0} + h : F^+$$

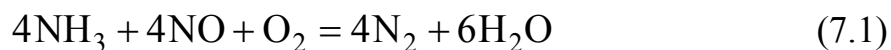
$$x_{1,0} - h : F^-$$

Ітерацію проводять до отримання заданної точності E

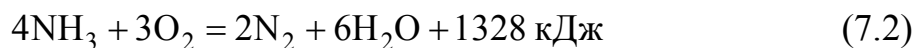
$$|F_0 - F_1| \leq E$$

7.1.2. Приклади розв'язання задач

Задача 7.1. Процес очищення газу від азоту (II) оксиду амоніаком проходить за рівнянням хімічної реакції



Амоніак, який береться в надлишку $\text{NH}_3/\text{NO} = 1,1$ реагує з киснем до залишкової концентрації 0,005 % об.:



Визначити ступінь очищення викідних газів від NO_x та NH_3 при таких обмеженнях:

$$T = 520 - 580 \text{ К} .$$

$$C_{\text{NO}_x} = 0,09 \div 0,12 \%$$

$$\text{NH}_3/\text{NO}_x = 0,09 \div 0,13 \%$$

$$W = 14000 \div 16000 \text{ 1/год.}$$

Математична модель процесу має такий вигляд:

$$a_{\text{NO}} = e^{4,7723 \frac{57,958}{T} - 0,0099607 \cdot \ln V - 0,012456 \cdot \ln C_{\text{NO}_x} + 0,010549 \cdot \ln \frac{\text{NH}_3}{\text{NO}_x}} \quad (7.3)$$

$$a_{\text{NH}_3} = e^{4,7533 \frac{44,572}{T} - 0,006239 \cdot \ln V + 0,0094589 \cdot \ln C_{\text{NO}_x} + 0,01096 \cdot \ln \frac{\text{NH}_3}{\text{NO}_x}} \quad (7.4)$$

де T – температура процесу, К;

C_{NO_x} – початкова концентрація NO_x , % об.;

NH_3/NO – коефіцієнт надлишку NH_3 за стехіометрією.

α_{NO_x} – ступінь очищення NO_x , % об.

α_{NH_3} – ступінь очищення від NH_3 , % об.

Оптимізацію функцій кількох змінних при наявності обмежень (7.3–7.4) проводимо з використанням модифікованого метода Хука–Дживса.

Ідентифікатори до програми наведені в табл. 7.1.

Таблиця 7.1 – Ідентифікатори до програми 7.1

Змінна	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
T	Температура процесу, К	x[1]
W	Об'ємна швидкість, 1/год	x[2]
C_{NO_x}	Вихідна концентрація NO_x , % об.	x[3]
NH_3/NO	Коефіцієнт надлишку за стехіометрією	x[4]
α_{NO_x}	Ступінь очищення від NO_x , %	F
α_{NH_3}	Ступінь очищення від NH_3 , %	F

Програма 7.1

```
using System;

namespace H2
{
    class Program
    {
        static int nh;
        static double[] x;
        static double z, fe;

        static void funk()
        {
            if ((x[4] < 0.9) || (x[4] > 1.2) || (x[3] < 0.09) ||
(x[3] > 0.11) || (x[2] < 13000) || (x[2] > 16000) || (x[1] < 520) ||
(x[1] > 580))
                goto funk2;
            double r1, r2, r3, r4;

            r1 = 4.7723 - 57.958 / x[1];
            r2 = -0.0099607 * Math.Log(x[2]);
            r3 = -0.012456 * Math.Log(x[3]);
            r4 = 0.010549 * Math.Log(x[4]);

            //r1 = 4.7533 - 44.572 / x[1];
            //r2 = -0.0062391 * Math.Log(x[2]);
            //r3 = 0.0094589 * Math.Log(x[3]);
            //r4 = 0.01096 * Math.Log(x[4]);

            z = Math.Exp(r1 + r2 + r3 + r4);
            fe = fe + 1;
            return;
        }
        funk2:
            z = 1.0E30;
            return;
    }
}
```

```

static void Main(string[] args)
{
    int ih, jh;
    double eh; double hh, kh, ps, bs;
    double fb, fi;
    Console.Write("Введите число переменных ? ");
    nh = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
    Console.Write("Введите погрешность ? ");
    eh = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    x = new double[nh+1];
    double[] bh = new double[nh+1];
    double[] yh = new double[nh+1];
    double[] ph = new double[nh+1];
    double[] fh = new double[nh+1];
    Console.WriteLine("Введите начальную точку X1, X2,...XN ? ");
    for (ih = 1; ih <= nh; ih++)
    {
        x[ih] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    }
    Console.WriteLine();
    Console.Write("Введите длину шага ? ");
    hh = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    kh = hh; fe = 0;
    for (ih = 1; ih <= nh; ih++)
    {
        yh[ih] = x[ih];
        ph[ih] = x[ih];
        bh[ih] = x[ih];
    }
    funk();
    fi = z;
    ps = 0; bs = 1; jh = 1; fb = fi;
mh1:
    x[jh] = yh[jh] + kh;
    funk();
    if (z < fi)
        goto mh2;
    x[jh] = yh[jh] - kh;

```

```

    funk();
    if (z < fi)
        goto mh2;
    x[jh] = yh[jh];
    goto mh3;
mh2:
    yh[jh] = x[jh];
mh3:
    funk();
    fi = z;
    if (jh==nh)
        goto mh4;
    jh = jh + 1; goto mh1;
mh4:
    if (fi<(fb-eh))
        goto mh7;
    if (ps==1 && bs==0)
        goto mh5;
    goto mh6;
mh5:
    for (ih = 1; ih <= nh; ih++)
    {
        ph[ih] = bh[ih];
        yh[ih] = bh[ih];
        x[ih] = bh[ih];
    }
    funk();
    bs = 1; ps = 0; fi = z; fb = z; jh = 1; goto mh1;
mh6:
    kh = kh / 10.0;
    if (kh<eh)
        goto mh8;
    jh = 1; goto mh1;
mh7:
    for (ih = 1; ih <= nh; ih++)
    {
        ph[ih] = 2 * yh[ih] - bh[ih];
        bh[ih] = yh[ih];
    }

```



```

        x[ih] = ph[ih];
        yh[ih] = x[ih];
    }

    funk();
    fb = fi; ps = 1; bs = 0; fi = z; jh = 1; goto mh1;
mh8:
    for (ih = 1; ih <= nh; ih++)
    {
        Console.WriteLine("X{0}= {1:F2} ", ih, ph[ih]);
    }
    Console.WriteLine("Значение функции = {0:F3} ", fb);
    Console.ReadLine();
}
}
}
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 7.1, 7.2.

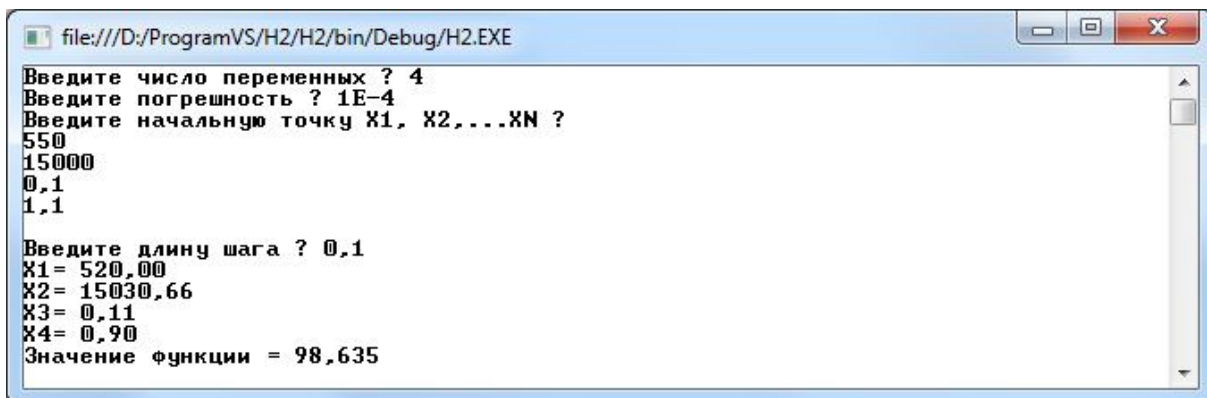


Рисунок 7.1 – Результаты розв'язання задачі 6.1

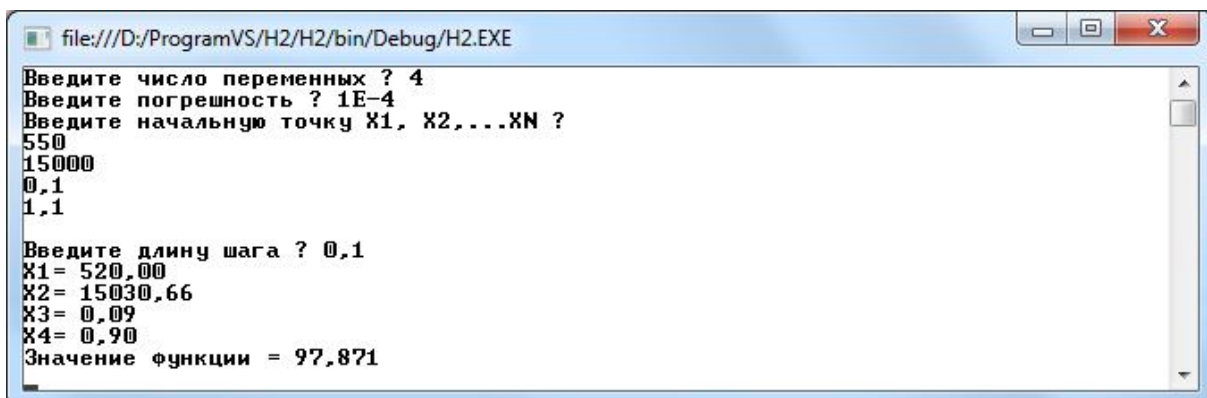


Рисунок 7.2 – Результаты розв'язання задачі 6.1

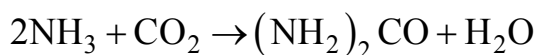
Обговорення одержаних результатів

Необхідний ступінь очищення від NO_x становить 98,63 % при таких параметрах : $T = 520 \text{ K}$; $C_{\text{NO}_x} = 0,09 \%$; $\frac{\text{NH}_3}{\text{NO}_x} = 1,1$; $W = 15030 \text{ л/год}$.

Необхідний ступінь очищення від NH_3 становить 97,87 % при таких параметрах : $T = 520 \text{ K}$; $C_{\text{NO}_x} = 0,09 \%$; $\frac{\text{NH}_3}{\text{NO}_x} = 0,9$; $W = 15030 \text{ л/год}$.

7.1.3. Завдання для самостійної роботи

1. Карбамід отримують взаємодією амоніаку з вуглецем (IV) оксиду за рівнянням



Рівноважний ступінь перетворення CO_2 в карбамід визначається таким рівнянням:

$$\alpha = 34,3L - 1,77L^2 - 29,3W + 3,7L \cdot W + 0,913t - 0,0748L \cdot t - 5,4 \cdot 10^{-6}t^3 + 0,0234 \cdot P - 112,1,$$

де α – ступінь перетворення CO_2 , ч. од.

L – відношення $\text{NH}_3 : \text{CO}_2$,

W – відношення $\text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2$,

t – температура, $^{\circ}\text{C}$,

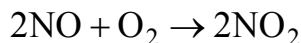
P – тиск, МПа.

Визначити α при зміні указаних технологічних параметрів в таких інтервалах:

$L = 2 \div 6$; $W = 0,1 \div 1,5$; $t = 170 - 210 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $P = 10 - 100 \text{ МПа}$.

$$\alpha = ?, \quad L = ?, \quad W = ?, \quad t = ?, \quad P = ?$$

2. Газ, що містить NO, змішується з повітрям. Визначити, при якому вмісті кисню (y %) у суміші, що утворилась, швидкість окиснення азоту (II) оксиду буде максимальна і який об'єм повітря, що додають до газу, забезпечує цю кількість кисню у суміші.



$$W = k \cdot \frac{a^2}{4,81} \cdot \frac{x}{(1+x)^3},$$

де x – кількість об'ємів повітря, що додають до 1 об'єму вихідного газу;
 a – об'ємна частка NO в початковому газі.

3. Швидкість реакції окислення азоту (II) оксиду.

Рівняння швидкості реакції окислення NO киснем може бути виражене як

$$\frac{d(a \cdot \alpha)}{d\tau} = k_p \cdot P^2 \cdot a^2 \cdot (1 - \alpha)^2 \cdot (b - a \cdot \alpha),$$

де a – початкова концентрація NO, частки одиниці;

b – початкова концентрація кисню, частки одиниці;

P – загальний тиск, МПа;

α – ступінь окиснення NO у момент τ , частки одиниці.

Значення константи швидкості залежить від температури в межах від 273 до 663 К за законом:

$$\ln k_p = -1,43 + \frac{1364}{T}.$$

Розрахувати початкову концентрацію NO, для якої швидкість реакції максимальна. Прийняти, що початкова концентрація кисню дорівнює

5,7 %, загальний тиск 0,713 МПа, температура реакції 573 К, ступінь окислення NO – 0,6.

4. При отриманні азотної кислоти під тиском до 0,9 МПа реакція окислення оксидів азоту є найбільш повільною, тому саме вона визначає загальну швидкість процесу абсорбції. Згідно з рівнянням Боденштейна, підвищення концентрації кисню в системі буде підвищувати швидкість цієї реакції, причому залежність буде мати такий вигляд:

$$w = k \cdot \left(\frac{a}{1+y} \right)^2 \cdot \left(\frac{b + 0,208 \cdot y}{1+y} \right),$$

де w – швидкість реакції окиснення NO;

k – коефіцієнт пропорційності;

a – концентрація NO у даний момент, частки одиниці;

b – концентрація кисню у даний момент, частки одиниці;

y – об'єм додаткового повітря, частки одиниці.

Розрахувати об'єм додаткового повітря, при якому швидкість реакції буде максимальною, якщо відомо, що концентрація кисню у нітрозних газах дорівнює 5,6 %.

5. Об'єм апарата, в якому проходить реакція, пропорційний витратам реакційної суміші та зворотно пропорційний швидкості реакції. Тоді формула для реакційного об'єму реакції окислення оксидів азоту буде мати вигляд:

$$V = \frac{F}{K \cdot a^2} \cdot \frac{(1+y)^4}{b + 0,208 \cdot y},$$

де V – реакційний об'єм апарата;

K, F – коефіцієнти пропорційності;

a – концентрація NO у даний момент, частки одиниці;

b – концентрація кисню у даний момент, частки одиниці;

y – об'єм додаткового повітря, частки одиниці.

Розрахувати об'єм додаткового повітря, при якому об'єм апарата буде мінімальним, якщо відомо, що концентрація кисню у нітрозних газах дорівнює 4,5 %.

6. Оптимальна відстань між тарілками в абсорбційній колоні підпорядковується такому рівнянню:

$$h = \frac{1,3}{P} \cdot \left(1 + \frac{2 \cdot A^{0,22}}{(100 - A)^{0,78}} \right),$$

де h – оптимальна відстань між тарілками, м;

P – тиск, атм;

A – загальний ступінь абсорбції на даній тарілці, %.

Тоді продуктивність реакційного об'єму можна розрахувати згідно з рівнянням:

$$v = \frac{Q \cdot A}{h \cdot S},$$

де v – продуктивність реакційного об'єму;

S – площа тарілки;

Q – сумарна кількість оксидів азоту.

Розрахувати ступінь абсорбції та оптимальну відстань між тарілками для тиску в колоні 0,8 МПа, для якої продуктивність об'єму колони буде максимальною.

7. Дослідження процесу окислення SO_2 у трубчастому реакторі показали, що вихід продукту залежить від багатьох параметрів:

$$\alpha = 125,44 + 0,038 \cdot a^2 - \frac{9,266}{a} + 0,671 \cdot \tau^2 + 0,002 \cdot l^2 - \frac{9,574}{l} - 45,42 \cdot d^2 - \frac{16,4}{d} + 1,39 \cdot 10^{-3} \cdot t^2 + \frac{32,1}{t},$$

де α – ступінь конверсії SO_2 , %;

a – співвідношення початкових концентрацій $\text{O}_2 : \text{SO}_2$;

τ – час контактування, с;

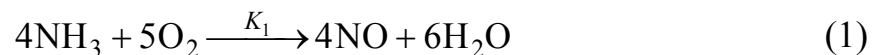
l – довжина трубки каталізатора, см;

d – діаметр трубки каталізатора, см;

t – температура контактування, $^{\circ}\text{C}$.

Розрахувати діаметр трубчастого каталізатора, при якому ступінь конверсії оксиду сірки буде максимальним. Прийняти співвідношення кисню до оксиду сірки рівним 4, час контактування – 0,3 с, довжину трубки – 70 мм, температуру контактування – 550°C .

8. Математичний опис процесу контактного окислення аміаку складається з двох послідовних реакцій



Вихід продукту (NO) буде мати вигляд такої системи рівнянь:

$$k_1 = 10^6 \cdot \exp\left(-\frac{30000}{R \cdot T}\right);$$

$$k_2 = 7 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{10000}{R \cdot T}\right);$$

$$\alpha_{\text{NO}} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} \cdot (e^{-k_1 \tau} - e^{-k_2 \tau}),$$

де k_1, k_2 – константи швидкості цільової та побічної реакції, c^{-1} ;

T – температура реакції, К;

τ – час контактування, с;

α_{NO} – селективність процесу за оксидами азоту, ч. од.

Розрахувати оптимальний час контактування для температур 850, 900 та 950°C та зробити висновок про вплив температури на вихід цільового продукту та оптимальний час контактування.

9. Математична модель процесу конверсії аміаку є модель, що виведена згідно з основними положеннями масообміну при зовнішньо дифузійному режимі:

$$\alpha = (1 - M - e^{-\beta \cdot \tau}) - k \cdot \tau;$$

$$M = 3,9 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{w^{-0,2} \cdot P^{1,1}}{E_0} \cdot e^{\frac{25400}{R \cdot T}};$$

$$\beta = 1,6 \cdot 10^4 \cdot (w \cdot P)^{0,56};$$

$$k = 130 \cdot P^2 \cdot e^{\frac{7600}{R \cdot T}};$$

$$E_{O_2} = \frac{100 - C_{NH_3}}{C_{NH_3}} \cdot 0,21 - 1,25,$$

де α – ступінь конверсії аміаку, %;

w – лінійна швидкість газу, м/с;

P – тиск, МПа;

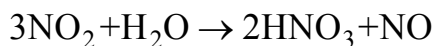
T – температура процесу, К;

τ – час контактування, с;

C_{NH_3} – концентрація аміаку в реакційній суміші, %.

Розрахувати оптимальний час контактування реакційної суміші для виробничих умов ($T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 0,7\text{ МПа}$, $w = 5\text{ м/с}$).

10. Визначити концентрацію нітратної кислоти згідно з рівнянням



$$C_{\text{HNO}_3} = 64,6 + C_{\text{NO}} - aL + 10P - 0,2T_c, \%$$

де C_{NO_x} – концентрація NO_x у викідних газах, %

$$C_{\text{NO}_x} = 0,24 - bL - 0,2P + 0,001T_{\text{об}}, \%$$

T_c – середня температура, $^{\circ}\text{C}$;

P – тиск абсорбції, МПа;

L – кількість води в абсорбційній колоні, м^3 .

Задано:

$$C_{\text{NO}_x} = 0,09 \div 0,15 \%$$

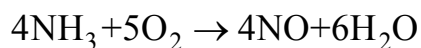
$$T_c = 40 \div 70^{\circ}\text{C}$$

$$P = 0,6 - 0,8\text{ МПа}$$

$$L = 120 - 180\text{ м}^3$$

$$C_{\text{HNO}_3} = ? \quad C_{\text{NO}_x} = ? \quad T_c = ? \quad P = ? \quad L = ?$$

11. Визначити ступінь конверсії амоніаку



$$x = 102 - 0,01C_{\text{NH}_3}^3 + 0,027C_{\text{NH}_3}^2 + C_{\text{NH}_3} + 0,04(T_K - 910) - 1,7P + 0,06P^2 - 0,02(T_{ABC} - 200), \%$$

$$C_{\text{NH}_3} = 9,5 \div 11,5, \%$$

$$P = 0,6 \div 0,8\text{ МПа}$$

$T_K - 890 \div 920, ^\circ\text{C}$

$T_{ABC} - 220 \div 250, ^\circ\text{C}$

x – ступінь конверсії, %

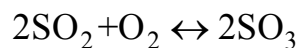
P – тиск у реакторі, Мпа

T_K – температура в зоні реакції, $^\circ\text{C}$

T_{ABC} – температура амоніачно-повітряної суміші, $^\circ\text{C}$

$x = ? \quad P = ? \quad T_K = ? \quad T_{ABC} = ?$

12. Визначити оптимальну температуру максимальної швидкості окиснення SO_2



$$T_{\text{opt}} = \frac{4905}{\lg \frac{x}{(1-x) \sqrt{\frac{b-0,5a \cdot x}{100-0,5a \cdot x}}} + 4937}, \text{ K}$$

x – ступінь перетворення, ч. од.;

a, b – початкові концентрації SO_2 і O_2 , % об.

Задано:

$x - 0,6 \div 0,8$ ч. од.; $a - 6 \div 9\% \text{ SO}_2$; $b - 10 \div 15\% \text{ O}_2$

$T_{\text{opt}} = ? \quad x = ? \quad a = ? \quad b = ?$

13. Визначити підвищення температури при проведенні реакції окислення амоніаку

$$\Delta t = \frac{(316740 - 90290 \cdot \alpha) \cdot x}{31,06 + 16,05 \cdot x + 37,4 \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} / (P - P_{\text{H}_2\text{O}})}$$

α – ступінь перетворення, ч. од.;

x – концентрація NH_3 , % об.;

P – тиск у реакційній зоні, МПа;

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ – парціальний тиск водяної пари, МПа;

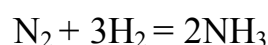
$\alpha - 0,90 \div 0,98$ ч. од.;

$x - 9 \div 11,5$, % об.;

$P - 0,6 \div 0,8$ МПа ;

$P_{\text{H}_2\text{O}} - 0,008 - 0,016$ МПа .

14. Визначити оптимальну температуру при якій швидкість реакції синтезу аміаку тах



Залежність швидкості реакції від температури така:

$$W = k \cdot e^{\frac{-E}{R \cdot T}} \cdot \left(\frac{z_p^2 - (bz)^2}{(1 - z_p)^4} \right),$$

де E – енергія активації, $E = 168$ кДж/кмоль;

P – тиск, $P = 300$ ат = 30 МПа;

b – коефіцієнт, $b = \frac{1+i}{1-i}$, ч. од.;

i – мольна концентрація інертів, $i = 0,25$ кмоль;

z_p – рівноважна концентрація NH_3 , %

T, K	673	723	773	823	873
z_p , %	48,18	35,87	25,8	18,23	12,84

z – поточна концентрація NH_3 , %;

$z - ?$

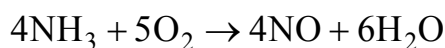
15. Визначити температуру, при якій дисоціація мурашиної кислоти у водному розчині максимальна. Залежність константи дисоціації від температури така:

$$\lg Ka = -\frac{1342,85}{T} + 5,2743 - 0,0152 \cdot T.$$

Для знаходження $T_{\max} = ?$

треба знати координати екстремуму на кривій $\lg Ka = f(T)$.

16. Визначити оптимальні параметри процесу окиснення амоніаку



для досягнення 96,0 % ступеня перетворення:

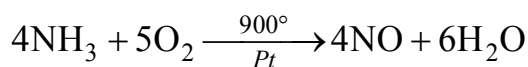
$$\alpha = 102 - 0,01C_{\text{NH}_3}^3 + 0,027C_{\text{NH}_3}^2 + C_{\text{NH}_3} + 0,04(T_K - 910) - 1,7P + 0,06P^2 - 0,02(T_{ABC} - 200), \%,$$

$$C_{\text{NO}} = C_{\text{NH}_3} \cdot \alpha, \%$$

Початкові умови:

$$C_{\text{NH}_3} = 9\%; P = 4 \text{ ат}; T_K = 870^\circ\text{C}; T_{ABC} = 180^\circ\text{C}$$

17. Визначити втрати платиноїдного каталізатора в процесі окиснення амоніаку



Рівняння втрат

$$g = -0,285 + 0,016P + 0,00036T, \text{ г}/T_{\text{HNO}_3},$$

де P – тиск у реакторі конверсії, ат.;

T_K – температура, $^\circ\text{C}$; $P = 7 \text{ ат}$; $T = 900^\circ\text{C}$

Контрольні запитання

1. Вибір задачі оптимізації з використанням модифікованого методу Хука–Дживса.
2. Визначення початкових умов для розрахунку оптимальних технологічних параметрів.
3. Точність розрахунку в методі багато-вимірної оптимізації.
4. Аналіз кінетичних і математичних моделей оптимізації.

8. ПРИКЛАДНІ РОЗРАХУНКИ

8.1. Приклад виконання курсової роботи «Розрахунок реактора окиснення азоту(II) оксиду»

Вступ

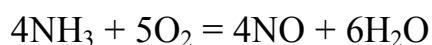
Метою курсової роботи є закріплення та розширення знань з математичного моделювання хіміко-технологічних процесів і реакторів, набуття навичок самостійної розробки й аналізу математичних моделей, методів їх розрахунку з максимальним використанням стандартного математичного та програмного забезпечення ЕОМ.

У курсовій роботі розраховано процес окиснення оксиду азоту (II), який використовується в технології азотної кислоти. Наведено вибір і розрахунок математичних моделей процесу каталітичного та гомогенного окиснення оксиду азоту (II) з урахуванням матеріального балансу реакції.

Завданням розрахунку є вибір оптимального часу реакції для максимального виходу цільового продукту при каталітичному і при гомогенному перебігу реакції та визначення і порівняння відповідних реакційних об'ємів.

8.1.1. Розрахунок матеріального балансу реакції окиснення аміаку та реакції окиснення азоту(II) оксиду.

Азот (II) оксид отримується каталітичним окисненням аміаку на платиноїдному каталізаторі при температурі 900 °С.



Для визначення кількості утвореного NO проведемо розрахунок матеріального балансу реакції окиснення аміаку. Розрахунок матеріального балансу зробили для агрегату виробництва азотної кислоти

УКЛ - 7, продуктивність 15 т/годин HNO_3 , ступінь конверсії аміаку – 0,96 ч. од., ступінь абсорбції – 0,99 ч. од. Як окиснювач використовується кисень повітря. Концентрація аміаку в аміачно-повітряній суміші дорівнює 10,5 %; концентрація водяної пари в повітрі – 1,2 %. Позначення фізико-хімічних величин реакції окиснення аміаку киснем повітря для розрахунку матеріального балансу наведені в таблиці ідентифікаторів.

У таблиці 8.1 наведено ідентифікатори до програми.

Таблиця 8.1 – Ідентифікатори до програми 8.1

Змінна	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
	Продуктивність за кислотою, кг/год	gno3
	Концентрація NH_3 у суміші, об. %	cnh3
	Концентрація водяної пари в суміші, об. %	Ch2o
	Ступінь окислення NH_3 , частки од.	al[0]
	Ступінь абсорбції NO_2 , частки од.	al[1]
$M(\text{NH}_3)$	Мол. маса, кг/кмоль	m[0]
$M(\text{H}_2\text{O})$	Мол. маса, кг/кмоль	m[1], m[5]
$M(\text{O}_2)$	Мол. маса, кг/кмоль	m[2], m[6]
$M(\text{N}_2)$	Мол. маса, кг/кмоль	m[3], m[7]
$M(\text{NO})$	Мол. маса, кг/кмоль	m[4]
c	Концентрації газів у суміші, % об.	c[k]
V_m	Молярна витрата, кмоль/год	vm[k]
V	Об'ємна витрата, $\text{м}^3/\text{год}$	v[k]
	Масова витрата, кг/год	a[k]

Програма 8.1

```
using System;

namespace MatBalance_3
{
    class Program
    {
        static void Main(string[] args)
        {
            string[] p = new string[8] { " NH3", " H2O", " O2",
                                         " N2 ", " NO ", " H2O", " O2 ", " N2" };
            double[] m = new double[8] {17, 18, 32, 28, 30, 18, 32, 28};
            double[] c = new double[8];
            double[] vm = new double[8];
            double[] v = new double[8];
            double[] a = new double[8];
            double[] al = new double[2];
            double s1, s2, s3, s4;
            int n; int k; int inn; int kn; int kk;
            double ghno3, cnh3, ch2o, gno3, cw;
            double vb, gnh3, vsb, w, v2h2o, v2o2, v3n2, v3h2o, v3o2;
            ghno3 = 14800;
            Console.Write(" Введіть продуктивність за кислотою, кг/год ? ");
            gno3 = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
            Console.Write(" Введіть концентрацію NH3 в суміші, об.% ? ");
            cnh3 = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
            Console.Write(" Введіть концентрацію водяної пари в суміші, об.% ? ");
            ch2o = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
            Console.Write(" Введіть ступінь окиснення NH3, частки од. ? ");
            al[0] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
            Console.Write(" Введіть ступінь абсорбції NO2 частки од. ? ");
            al[1] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
            gnh3 = m[0] * ghno3 / (63 * al[0] * al[1]);
            v[0] = gnh3 * 22.4 / m[0];
            vb = v[0] * (100 - cnh3) / cnh3;
```

```

v[1] = vb * ch2o / 100;
vsb = vb - v[1];
v[2] = 0.21 * vsb;
v[3] = 0.79 * vsb;
w = v[0] + v[1] + v[2] + v[3];
for (k = 0; k < 4; k = k + 1)
{
    c[k] = 100 * v[k] / w;
    vm[k] = v[k] / 22.4;
    a[k] = vm[k] * m[k];
}
v[4] = a1[0] * v[0];
v2h2o = 1.5 * a1[0] * v[0];
v2o2 = 1.25 * a1[0] * v[0];
v3n2 = 0.5 * (1 - a1[0]) * v[0];
v3h2o = 1.5 * (1 - a1[0]) * v[0];
v3o2 = 0.75 * (1 - a1[0]) * v[0];
v[5] = v[1] + v2h2o + v3h2o;
v[6] = v[2] - (v2o2 + v3o2);
v[7] = v[3] + v3n2;
cw = v[4] + v[5] + v[6] + v[7];
for (k = 4; k < 8; k = k + 1)
{
    c[k] = 100 * v[k] / cw;
    vm[k] = v[k] / 22.4;
    a[k] = vm[k] * m[k];
}
Console.WriteLine("\n Розрахунок матеріального балансу
реактора окислення NH3 ");
n = 1;
Console.WriteLine("\n Склад газу на вході в реактор \n");
inn = 0; kn = 0; kk = 3;
m2:
    Console.WriteLine("-----
-----");

```

```

        Console.WriteLine("компонент:   V[k]       :   c[k]       :
vm[k]   :   a[k]       : ");
        Console.WriteLine("               :   м3/год   :   %об.       :
кмоль/год :   кг/год   : ");
        Console.WriteLine("-----
-----");
        s1 = 0; s2 = 0;
        s3 = 0; s4 = 0;
        for (k = kn; k <= kk; k = k + 1)
        {
            Console.Write(p[inn]);
            Console.WriteLine("\t : {0,10:F2} : {1,10:F2} :
{2,10:F2} : {3,10:F2} : ", v[k], c[k], vm[k], a[k]);
            s1 = s1 + v[k]; s2 = s2 + c[k];
            s3 = s3 + vm[k]; s4 = s4 + a[k];
            inn = inn + 1;
        }
        Console.Write(" Сума");
        Console.WriteLine("\t : {0,10:F2} : {1,10:F2} :
{2,10:F2} : {3,10:F2} :", s1, s2, s3, s4);
        if (n == 2) goto m5;
        Console.WriteLine("\n Склад газу після реактора
окиснення NH3 \n");
        kn = 4; kk = 7; inn = 4;
        n = n + 1;
        goto m2;
    m5:
        Console.WriteLine("\n КІНЕЦЬ ");
        Console.ReadLine();
    }
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 8.1.

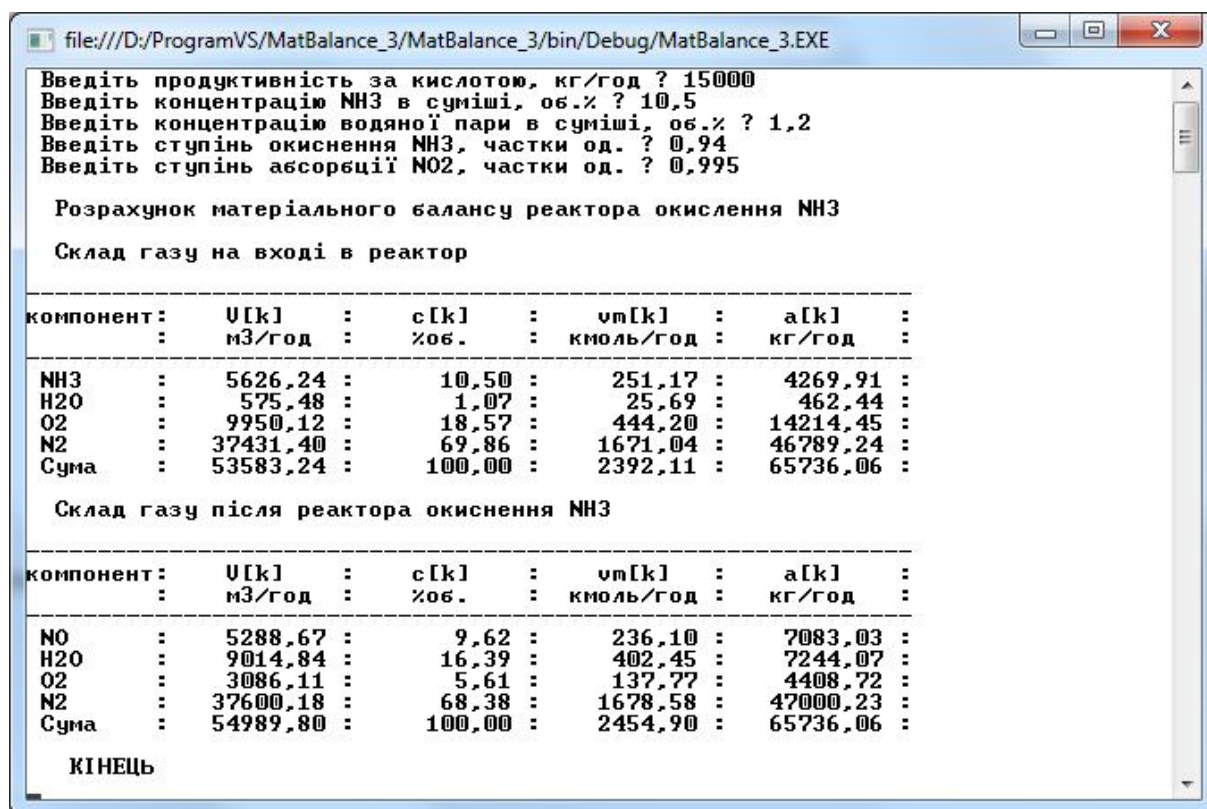


Рисунок 8.1 – Результати розв’язання програми 8.1

Отриманий матеріальний баланс реакції окиснення аміаку був використаний для розрахунку реакції окиснення азоту(II) оксиду.

Розрахунок матеріального балансу реакції окиснення азоту(II) оксиду

Реакція окиснення оксиду азоту (II) є лімітуючою стадією в процесі отримання азотної кислоти:



У технології азотної кислоти реакція окиснення оксиду азоту (II) при початковому ступені окиснення 40 % здійснюється на 60 % через 10 секунд та на 78 % через 30 секунд, і тому реактори окиснення мають

великий об'єм. Так, для агрегату азотної кислоти об'єм реактора становить 65–70 м³.

У промисловості для окиснення нітрозних газів у виробництві азотної кислоти також використовують каталізатори. Однак їх застосування обмежене нестійкістю та недостатньою активністю каталізаторів у вологих середовищах. Час контакту визначає вихід двоокису азоту, і чим він більший, при постійній лінійній швидкості, тим вищий вихід. Збільшення лінійної швидкості сприяє оптимальному обміну між газовим потоком і поверхнею каталізатора і також підвищує вихід оксиду азоту (IV), ступінь окиснення NO так само підвищується.

Розрахунок матеріального балансу окиснення аміаку до азоту(II) оксиду показав, що на виході з реактора вміст NO у суміші $C_{NO} = 9,62\%$ об., а його витрати $Q = 5288,67$ м³/год. При охолоджуванні нітрозного газу з 900 до 250 °С у котлі-утилізаторі його склад змінюється.

Визначаємо кількість N₂O. При 250 °С ступінь окиснення NO до N₂O становить $a_3 = 0,4$ ч. од. Тоді

$$V(9) = V(5) \cdot a_3 = 5288,67 \cdot 0,4 = 2115,468 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Залишилось оксиду азоту:

$$V(10) = V(5) - V(9) = 5288,67 - 2115,468 = 3173,2 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Кількість кисню, витраченого на окиснення оксиду азоту:

$$V_1(11) = V(5) \cdot a_3 \cdot 0,5 = 5288,67 \cdot 0,4 \cdot 0,5 = 1057,73 \text{ м}^3/\text{год},$$

де 0,5 – стехіометричний коефіцієнт щодо кисню в реакції (8.1) окиснення NO.

Залишилось кисню:

$$V(11) = V(7) - V_1(11) = 3086,1 - 1057,3 = 2028,37 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Перерахунок концентрацій за компонентами в моль/м³ здійснюється за формулою

$$C_{\text{NO}} = \frac{Vm(k) \cdot 1000}{\sum V(k)}. \quad (8.2)$$

Розрахунок складу газу після котла-утилізатора. Ступінь окислення дорівнює 40 %.

Програма розрахунку окиснення аміаку з урахуванням окиснення азоту(4) оксиду.

Програма 8.2

```
using System;

namespace MatBalance_4
{
    class Program
    {
        static void Main(string[] args)
        {
            string[] p = new string[13] { " NH3", " H2O", " O2",
                " N2 ", " NO", " H2O", " O2", " N2", " NO",
                " NO2", " O2", " H2O", " N2" };
            double[] m = new double[8] {17, 18, 32, 28, 30, 18, 32, 28};
            double[] c = new double[13];
            double[] vm = new double[13];
            double[] v = new double[13];
            double[] a = new double[13];
            double[] al = new double[2];
            double s1, s2, s3, s4;
            int n; int k; int inn; int kn; int kk;
            double ghno3, cnh3, ch2o, gno3, cw;
            double vb, gnh3, vsb, w, v2h2o, v2o2, v3n2, v3h2o, v3o2;
            ghno3 = 14800;
            Console.Write(" Введіть продуктивність за кислотою, кг/год ? ");
            gno3 = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
            Console.Write(" Введіть концентрацію NH3 в суміші, об.% ? ");
            cnh3 = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
            Console.Write(" Введіть концентрацію водяної пари в суміші, об.% ? ");
```

```

    ch2o = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    Console.Write(" Введіть ступінь окиснення NH3, частки од. ? ");
    al[0] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    Console.Write(" Введіть ступінь абсорбції NO2 частки од. ? ");
    al[1] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    gnh3 = m[0] * ghno3 / (63 * al[0] * al[1]);
    v[0] = gnh3 * 22.4 / m[0];
    vb = v[0] * (100 - cnh3) / cnh3;
    v[1] = vb * ch2o / 100;
    vsb = vb - v[1];
    v[2] = 0.21 * vsb;
    v[3] = 0.79 * vsb;
    w = v[0] + v[1] + v[2] + v[3];
    for (k = 0; k < 4; k = k + 1)
    {
        c[k] = 100 * v[k] / w;
        vm[k] = v[k] / 22.4;
        a[k] = vm[k] * m[k];
    }
    v[4] = al[0] * v[0];
    v2h2o = 1.5 * al[0] * v[0];
    v2o2 = 1.25 * al[0] * v[0];
    v3n2 = 0.5 * (1 - al[0]) * v[0];
    v3h2o = 1.5 * (1 - al[0]) * v[0];
    v3o2 = 0.75 * (1 - al[0]) * v[0];
    v[5] = v[1] + v2h2o + v3h2o;
    v[6] = v[2] - (v2o2 + v3o2);
    v[7] = v[3] + v3n2;
    double alfa3 = 0.4;
    v[8] = v[4] * alfa3;
    v[9] = v[4] - v[8];
    double V112 = v[8];
    double V113 = v[9];
    v[8] = V113;
    v[9] = V112;
    double V111 = v[4] * alfa3 * 0.5;
    v[10] = v[6] - V111;
    v[11] = v[5];

```

```

v[12] = v[7];
cw = v[4] + v[5] + v[6] + v[7];
for (k = 4; k < 8; k = k + 1)
{
    c[k] = 100 * v[k] / cw;
    vm[k] = v[k] / 22.4;
    a[k] = vm[k] * m[k];
}
Console.WriteLine("\n Розрахунок матеріального балансу
                    реактора окиснення NH3 ");

n = 1;
Console.WriteLine("\n Склад газу на вході в реактор \n");
inn = 0; kn = 0; kk = 3;
m2:
    Console.WriteLine("-----
-----");
    Console.WriteLine("компонент:  V[k]      :    c[k]      :
vm[k]   :    a[k]      : ");
    Console.WriteLine("          : мЗ/год   :    %об.    :
кмоль/год :    кг/год   : ");
    Console.WriteLine("-----
-----");
    s1 = 0; s2 = 0; s3 = 0; s4 = 0;
    for (k = kn; k <= kk; k = k + 1)
    {
        Console.Write(p[inn]);
        Console.WriteLine("\t :{0,10:F2} : {1,10:F2} :
{2,10:F2} : {3,10:F2} : ", v[k], c[k], vm[k], a[k]);
        s1 = s1 + v[k]; s2 = s2 + c[k];
        s3 = s3 + vm[k]; s4 = s4 + a[k];
        inn = inn + 1;
    }
    Console.Write(" Сума");
    Console.WriteLine("\t :{0,10:F2} : {1,10:F2} : {2,10:F2} :
{3,10:F2} :", s1, s2, s3, s4);
    if (n == 2) goto m5;
    Console.WriteLine("\n Склад газу після реактора
окиснення NH3 \n");

```

```

        kn = 4; kk = 7; inn = 4; n = n + 1;
        goto m2;
m5:
        Console.WriteLine("\n  ");
        Console.WriteLine("\n  Склад газу після реактора
окиснення \n");
        kn = 8; kk = 12; inn = 8; n = n + 1;
        Console.WriteLine("-----
-----");
        Console.WriteLine("компонент:   V[k]       :   c[k]       :
vm[k]   :   a[k]       :   ");
        Console.WriteLine("           :   м3/год   :   %об.       :
кмоль/год :   кг/год   :   ");
        Console.WriteLine("-----
-----");
        cw = v[8] + v[9] + v[10] + v[11] + v[12];
        s1 = 0; s2 = 0; s3 = 0; s4 = 0;
        for (k = kn; k <= kk; k = k + 1)
        {
            Console.Write(p[inn]);
            vm[k] = v[k] / 22.4;
            c[k] = v[k] * 100 / cw;
            a[k] = vm[k] * 1000 / cw;
            s1 = s1 + v[k]; s2 = s2 + c[k]; s3 = s3 + vm[k];
            Console.WriteLine("\t :{0,10:F2} : {1,10:F2} :
{2,10:F2} : {3,10:F3} : ", v[k], c[k], vm[k], a[k]);
            inn = inn + 1;
        }
        Console.Write("  Сума");
        Console.WriteLine("\t :{0,10:F2} : {1,10:F2} : {2,10:F2} : ",
s1, s2, s3);
        Console.WriteLine("\n  КІНЕЦЬ ");
        Console.ReadLine();
    }
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 8.2.

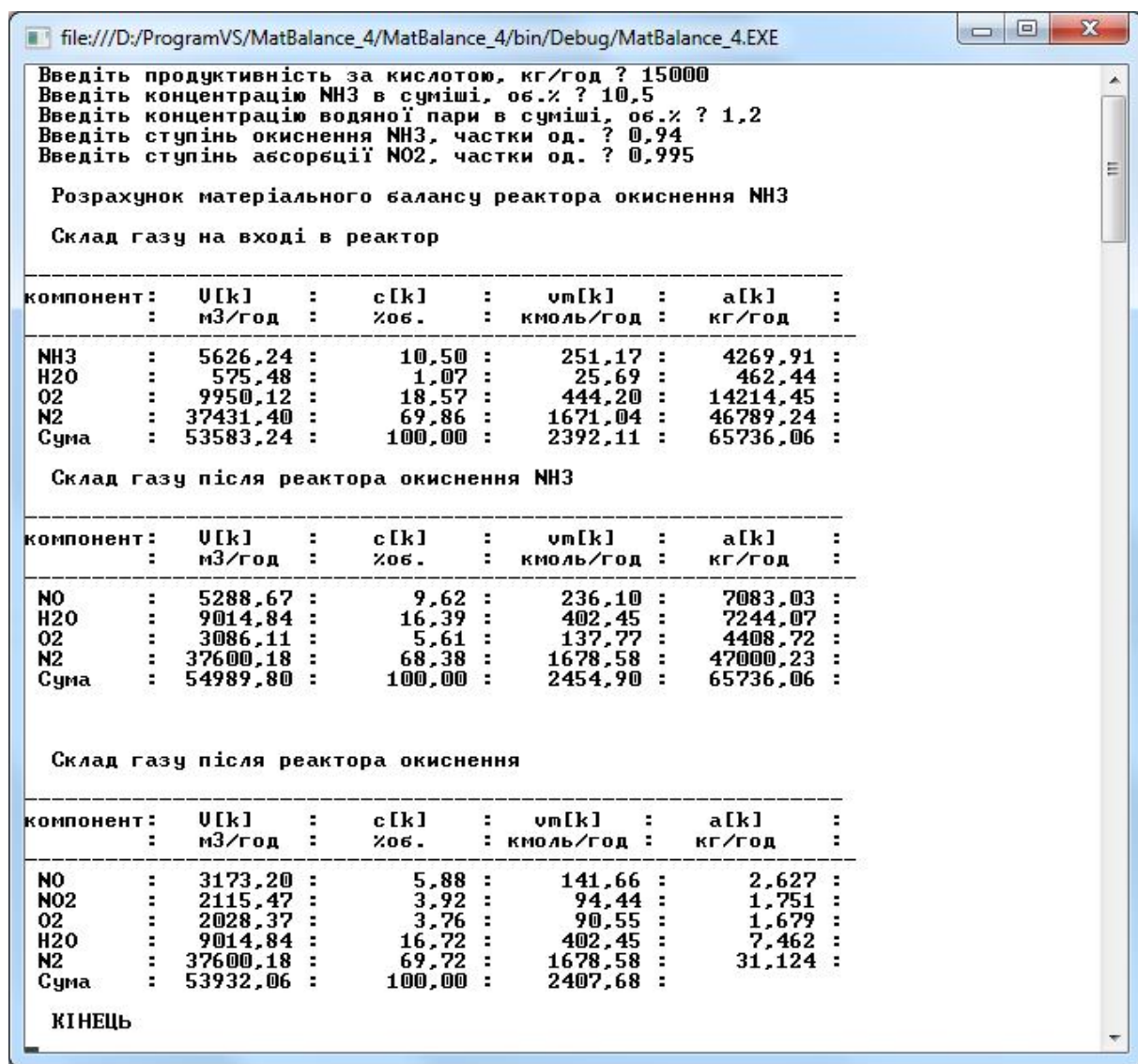


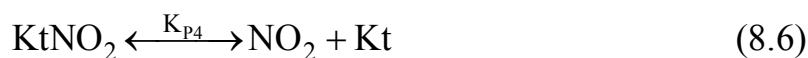
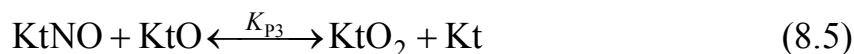
Рисунок 8.2 – Результати розв'язання програми 8.2

Ці дані були використані для розрахунку оптимального часу реакції та об'єму реактора.

8.1.2. Аналіз кінетичних та математичних моделей

Механізм каталітичного окиснення такий:





Кінетичне рівняння швидкості має такий вигляд:

$$W = \frac{K_1 \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5} \cdot P_{\text{NO}} \cdot \left(1 - \frac{\varphi}{Kp}\right)}{\left(1 + K_2 \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5} + K_3 \cdot P_{\text{NO}} + K_4 \cdot P_{\text{NO}_2}\right)^2}, \quad (8.7)$$

де W – швидкість хімічної реакції, моль/(с·м³); Kp – константа рівноваги реакції; φ – коефіцієнт наближення до рівноваги

$$\varphi = \frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{NO}} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5}} \quad (8.8)$$

$$K_1 = 173574,3; K_2 = 12,18; K_3 = 72,65; K_4 = 52,8.$$

Швидкість реакції NO у гомогенній системі розраховували за рівнянням

$$W = \frac{M}{11,2} \cdot \left(\frac{P}{R \cdot T}\right)^3 \cdot y_{\text{O}_2} \cdot y_{\text{O}_2}, \quad (8.9)$$

де M – константа швидкості, моль/(л · с); P – тиск, атм; R – газова константа, л · атм/(моль·град); T – температура, град.; y_{O_2} , y_{NO} – кількість O₂ та NO у газовій суміші, моль.

Константу швидкості M знайшли з формули

$$a^2 M \left(\frac{p}{R \cdot T}\right)^2 \tau = \frac{1}{(2\theta - 1)^2} \left(\frac{(2\theta - 1) \cdot \alpha}{1 - \alpha} + \ln \left(\frac{(1 - \alpha) \cdot 2\theta}{2\theta - 1} \right) \right), \quad (8.10)$$

де a – кількість NO, ч. од.;

b – кількість O₂, ч. од.; α – ступінь окиснення, ч. од.; τ – час контакту, с.

$$\theta = \frac{b}{a} \quad (8.11)$$

Рівняння (8.7) та (8.10) були використані для розрахунку реакторів каталітичного та гомогенного окиснення азоту(II) оксиду. Для розрахунку диференціальних рівнянь було використано метод Рунге–Кутта.

Каталітичне окиснення азоту (II) оксиду методом Рунге–Кутта

Ідентифікатори до програми 8.3 наведено у табл. 8.2.

Таблиця 8.2 – Ідентифікатори до програми 8.3

Змінна	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
$P_{\text{NO}}, P_{\text{O}_2}, P_{\text{NO}_2}$	Парціальний тиск компонентів у реакції, моль/м ³	$Y[0], Y[1], Y[2]$
$\frac{dP_{\text{NO}}}{d\tau}, \frac{dP_{\text{NO}_2}}{d\tau}, \frac{dP_{\text{O}_2}}{d\tau}$	Швидкості зміни концентрації NO, O ₂ , NO ₂ , моль/(м ³ с)	$FUN[0], FUN[1], FUN[2]$
τ	Час реакції, с	x
n	Кількість рівнянь та компонентів реакції	n
H	Крок інтегрування	H
nh	Число обчислювальних кроків між двома величинами, які виводяться на друк	nh
nt	Число розрахункових точок, накреслених за час реакції	nt
K_1, K_2, K_3, K_4	Константи швидкості	k1, k2,k3,k4
T	Температура процесу	T
y	Коефіцієнт наближення рівноваги	Y
K_p	Константа рівноваги	kp
ϕ	Коефіцієнт наближення до рівноваги	Q
α	Ступінь окисненості, част.од.	all

Програма 8.3

```
using System;

namespace RUNGE_4
{
    class Program
    {
        static int n;
        static double[] Y;
        static double[] FUN;
        static double Q, x;
        static double k1, k2, k3, k4, kp;

        static void sdu()
        {
            k1 = 173574.3; k2 = 12.18;
            k3 = 72.65; k4 = 52.8;
            Q = Y[2] / (Y[0] * Math.Pow(Y[1], 0.5));
            FUN[0] = -k1 * Y[0] * Math.Pow(Y[1], 0.5) * (1 -
Math.Sqrt(Q / kp)) / Math.Pow((1 + k2 * Math.Pow(Y[1], 0.5) + k3 *
Y[0] + k4 * Y[2]), 2);
            FUN[1] = -0.5 * (k1 * Y[0] * Math.Pow(Y[1], 0.5) * (1 -
Math.Sqrt(Q / kp)) / Math.Pow((1 + k2 * Math.Pow(Y[1], 0.5) + k3 *
Y[0] + k4 * Y[2]), 2));
            FUN[2] = k1 * Y[0] * Math.Pow(Y[1], 0.5) * (1 -
Math.Sqrt(Q / kp)) / Math.Pow((1 + k2 * Math.Pow(Y[1], 0.5) + k3 *
Y[0] + k4 * Y[2]), 2);
        }

        static void Main(string[] args)
        {
            double h, y0, y1, y2, t, all;
            int nt, nh;
            Console.Write("Введіть число рівнянь ? ");
            n = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
            Console.Write("Задайте крок інтегрування ? ");
            h = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
```

```

        Console.Write("Задайте число обчислюваних кроків між
двома величинами, які \n виводяться на друк ? ");
        nh = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
        Console.Write("Задайте число розрахункових точок ? ");
        nt = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
        Y = new double[n];
        FUN = new double[n];
        double[] W = new double[50];
        double[] T1 = new double[n];
        double[] T2 = new double[n];
        double[] T3 = new double[n];
        double[] T4 = new double[n];
        double[] XR = new double[50];
        double[,] YR = new double[100, 50];
        Console.Write("Задайте початкове значення x ? ");
        x = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
        for (int i = 0; i < n; i++)
        {
            Console.Write("Задайте початкове значення Y[{0}] ? ", i);
            Y[i] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
            W[i] = Y[i];
        }
        y0 = Y[0]; y1 = Y[1]; y2 = Y[2];
        Console.Write("Введіть температуру, град. К ? ");
        t = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
        Console.WriteLine();
        kp = Math.Pow(10, (-5749 / t + 1.751 * Math.Log10(t) -
0.0005 * t + 2.839));
        kp = 1 / kp;
        Console.WriteLine("   час       NO       O2       NO2       Alfa");
        Console.WriteLine("   X       y[0]     y[1]     y[2]       %");
        for (int i = 0; i < nt; i++)
        {
            for (int j = 0; j < nh; j++)
            {
                sdu();
                for (int k = 0; k < n; k++)
                {

```

```

        T1[k] = h * FUN[k];
        Y[k] = W[k] + T1[k] / 2;
    }
    x = x + h / 2.0;
    sdu();
    for (int k = 0; k < n; k++)
    {
        T2[k] = h * FUN[k];
        Y[k] = W[k] + T2[k] / 2.0;
    }
    sdu();
    for (int k = 0; k < n; k++)
    {
        T3[k] = h * FUN[k];
        Y[k] = W[k] + T3[k];
    }
    x = x + h / 2;
    sdu();
    for (int k = 0; k < n; k++)
    {
        T4[k] = h * FUN[k];
        Y[k] = W[k] + (T1[k] + 2 * T2[k] + 2 * T3[k] + T4[k]) / 6.0;
        W[k] = Y[k];
    }
}
XR[i] = x;
Console.Write(" {0,5:F3} ", XR[i]);
YR[i, 0] = Y[0]; YR[i, 1] = Y[1];
YR[i, 2] = Y[2];
all = (y0 - YR[i, 0]) * 100 / y0;
Console.WriteLine(" {0,5:F3}      {1,5:F3}
{2,5:F3} {3,5:F2}", YR[i, 0], YR[i, 1], YR[i, 2], all);
}
Console.WriteLine("Кінець роботи програми!");
Console.ReadLine();
    }
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 8.3.

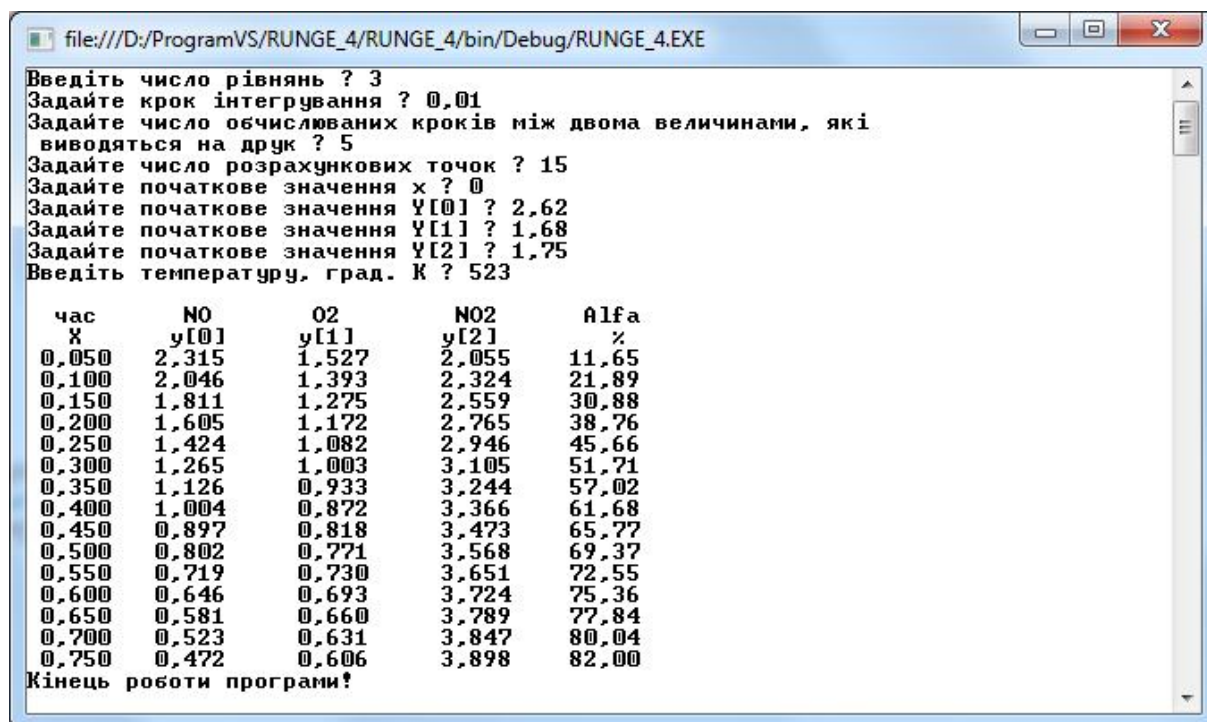


Рисунок 8.3 – Результати розв’язання програми 8.3

Залежність концентрації компонентів та ступеня окиснення від часу реакції наведено на рис. 8.4 та 8.5.

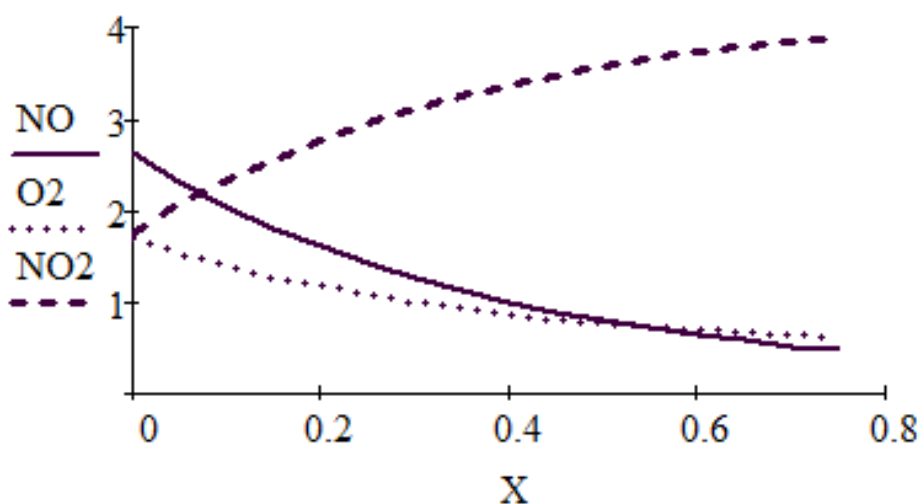


Рисунок 8.4 – Залежність концентрації компонентів від часу реакції

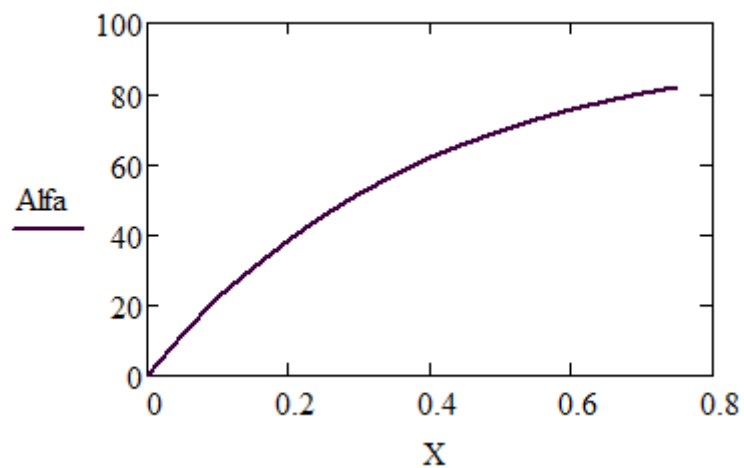


Рисунок 8.5 – Залежність ступеня окиснення NO від часу реакції

Гомогенне окиснення оксиду азоту (II)

Програма 8.4

```
using System;

namespace RUNGE_5
{
    class Program
    {
        static int n;
        static double[] Y;
        static double[] FUN;
        static double x, m, r, t, p;

        static void sdu()
        {
            FUN[0] = -m / 11.2 * Math.Pow((p / (r * t)), 3) * Y[1] *
Math.Pow(Y[0], 2.0);
            FUN[1] = -0.5 * m / 11.2 * Math.Pow((p / (r * t)), 3) *
Y[1] * Math.Pow(Y[0], 2.0);
            FUN[2] = m / 11.2 * Math.Pow((p / (r * t)), 3) * Y[1] *
Math.Pow(Y[0], 2.0);
        }
    }
}
```

```

static void Main(string[] args)
{
    double h, y0, y1, y2, fi, m1, m2, alf;
    int nt, nh;
    double a = 0.0588; double b = 0.0676;
    double tau = 4.0; double al = 0.8;
    r = 0.0821; p = 1.0;
    Console.Write("Введіть число рівнянь ? ");
    n = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
    Console.Write("Задайте крок інтегрування ? ");
    h = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    Console.Write("Задайте число обчислюваних кроків між  
двома величинами, які \n виводяться на друк ? ");
    nh = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
    Console.Write("Задайте число розрахункових точок ? ");
    nt = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
    Y = new double[n];
    FUN = new double[n];
    double[] W = new double[50];
    double[] T1 = new double[n];
    double[] T2 = new double[n];
    double[] T3 = new double[n];
    double[] T4 = new double[n];
    double[] XR = new double[50];
    double[,] YR = new double[100, 50];
    Console.Write("Задайте початкове значення x ? ");
    x = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    for (int i = 0; i < n; i++)
    {
        Console.Write("Задайте початкове значення Y[{0}] ? ", i);
        Y[i] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
        W[i] = Y[i];
    }
    y0 = Y[0]; y1 = Y[1]; y2 = Y[2];
    Console.Write("Введіть температуру, град. К ? ");
    t = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    Console.WriteLine();
}

```

```

        fi = b / a;
        m1 = (1 / Math.Pow((2.0 * fi - 1.0), 2.0)) * ((2 * fi -
1.0) * a1 / (1.0 - a1) + Math.Log(((1.0 - a1) * 2.0 * fi) / (2.0 *
fi - 1.0))));
        m2 = tau * a * a * Math.Pow((p / (r * t)), 2.0);
        m = m1 / m2;
        Console.WriteLine("    Чac        NO        O2        NO2        Alfa");
        Console.WriteLine("    X        y[0]        y[1]        y[2]        %");
        for (int i = 0; i < nt; i++)
        {
            for (int j = 0; j < nh; j++)
            {
                sdu();
                for (int k = 0; k < n; k++)
                {
                    T1[k] = h * FUN[k];
                    Y[k] = W[k] + T1[k] / 2.0;
                }
                x = x + h / 2.0;
                sdu();
                for (int k = 0; k < n; k++)
                {
                    T2[k] = h * FUN[k];
                    Y[k] = W[k] + T2[k] / 2.0;
                }
                sdu();
                for (int k = 0; k < n; k++)
                {
                    T3[k] = h * FUN[k];
                    Y[k] = W[k] + T3[k];
                }
                x = x + h / 2;
                sdu();
                for (int k = 0; k < n; k++)
                {
                    T4[k] = h * FUN[k];
                    Y[k] = W[k] + (T1[k] + 2 * T2[k] + 2 * T3[k] + T4[k]) / 6.0;
                    W[k] = Y[k];

```



```

    }
}
XR[i] = x; alf = 0.0;
Console.Write(" {0,5:F2} ", XR[i]);
for (int k = 0; k < n; k++)
{
    YR[i, k] = Y[k];
    alf = (y0 - YR[i, 0]) * 100 / y0;
    Console.Write(" {0,5:F3} ", YR[i, k]);
}
Console.Write(" {0,4:F2} ", alf);
Console.WriteLine();
}
Console.WriteLine("Кінець роботи програми!");
Console.ReadLine();
}
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 8.6.

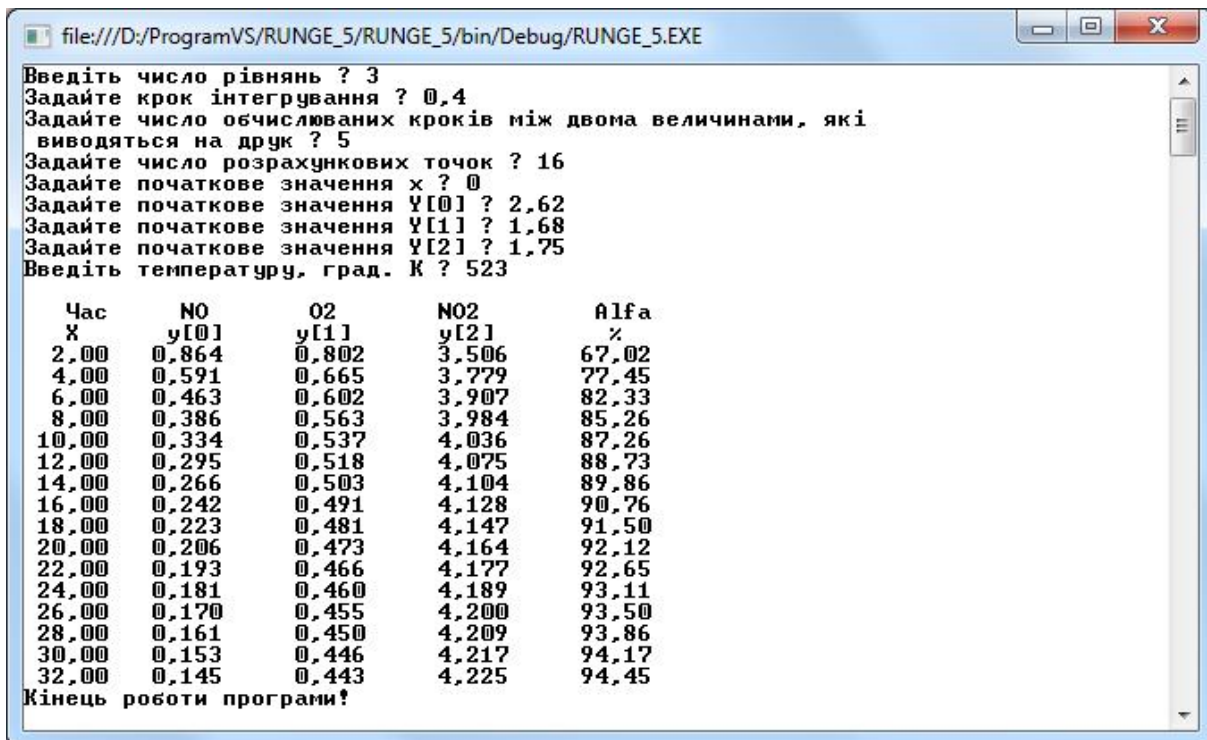


Рисунок 8.6 – Результати розв'язання програми 8.4

Залежність концентрації компонентів та ступеня окиснення від часу реакції наведено на рис 8.7 та 8.8.

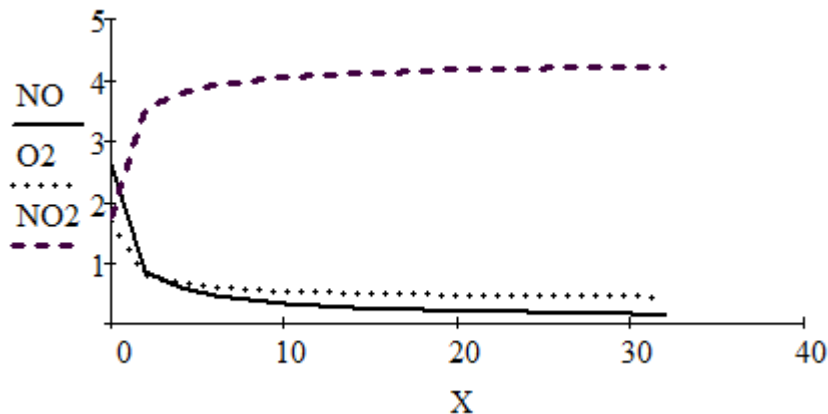


Рисунок 8.7 – Залежність концентрації компонентів від часу реакції

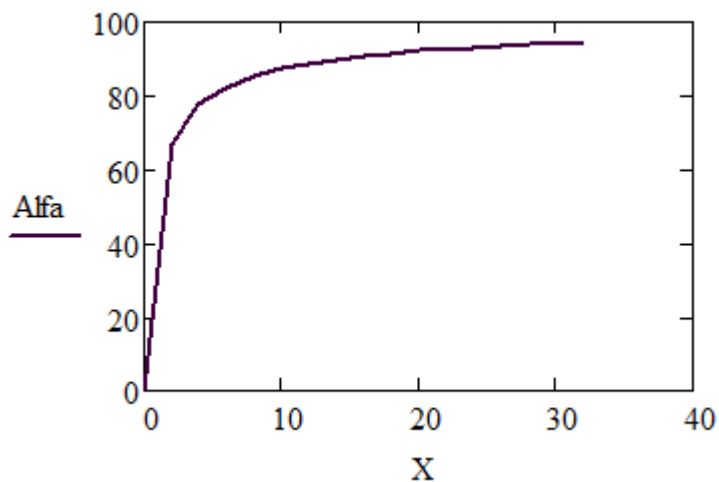


Рисунок 8.8 – Залежність ступеня окиснення NO від часу реакції

8.1.3. Вибір оптимального часу реакції та розрахунок реакційного об'єму

За оптимальний час реакції приймаємо час, за який концентрації компонентів досягають рівноважних концентрацій реагентів та продуктів у реакційній суміші. Реакції як у гомогенній, так і у гетерогенній системах йдуть при ступені перетворення приблизно 80 % та температурі 523 К.

За графічною залежністю на ділянці, коли концентрації компонентів не змінюються, визначаємо оптимальний час перебігу реакції.

Для каталітичного окиснення оксиду азоту (II) оптимальний час становить $\tau = 0,7$ с, для гомогенного перебігу реакції $\tau = 4,3$ с.

Реакційний об'єм визначили за формулою

$$V_p = Q \cdot \tau, \quad (8.12)$$

де V_p – реакційний об'єм, м³;

Q – об'ємна витрата NO, м³/с.

Для каталітичного окиснення:

$$V_p^k = \frac{53932,05}{3600} \cdot 0,7 \cdot 0,45 = 4,73 \text{ м}^3.$$

Для гомогенного окиснення:

$$V_p^g = \frac{53932,05}{3600} \cdot 4,3 \cdot 1 = 64,4 \text{ м}^3.$$

Проведення аналізу

У промисловості технології азотної кислоти реакція окиснення оксиду азоту (II) здійснюється у гомогенній системі, і тому час перебігу реакції становить $\tau = 4,3$ с, а $V_p = 64,4$ м³. При каталітичному окисненні відбувається прискорення реакції в 6,1 раза.

$$\frac{\tau_g}{\tau_k} = \frac{4,3}{0,7} = 6,1.$$

Це приводить до зменшення реакційного об'єму, а отож і всього об'єму реактора окиснення оксиду азоту (II). Водночас зменшення часу

реакції дозволяє при постійному реакційному об'ємі підвищити продуктивність технології азотної кислоти.

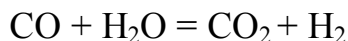
Висновки

Використовуючи математичні моделі і відомості з науково-технічної літератури, зроблено розрахунок промислового реактора каталітичного та гомогенного окиснення оксиду азоту (II) для агрегату виробництва азотної кислоти. Застосування каталітичного реактора прискорює реакцію у 42,8 разів, що дозволяє зменшити об'єм реактора, його вартість та собівартість продукції, але для цього треба зробити економічні розрахунки.

8.2. Приклад виконання курсової роботи «Розрахунок реактора конверсії вуглецю(II) оксиду»

Вступ

Реакція конверсії використовується в технології синтезу аміаку



Застосовуються три різні варіанти конверсії вуглецю(II) оксиду:

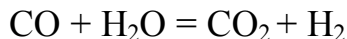
1. Високотемпературна конверсія CO при температурі від 300 до 450 °C.
2. Середньотемпературна або так звана ізотермічна конверсія CO при температурі від 220 до 270 °C.
3. Низькотемпературна конверсія CO при температурі до 250 °C.

Низькотемпературна конверсія CO зазвичай застосовується після високотемпературної для переробки газу зі зниженим вмістом оксиду вуглецю.

У даній курсовій роботі буде проведено розрахунок низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю.

8.2.1. Розрахунок матеріального балансу

Розрахувати реакційну суміш для реакції:



Дано: склад газу

$$V_{\text{см}} = 10000 \frac{\text{м}^3}{\text{год}}; C(\text{CO}) = 2,4 \%; C(\text{H}_2\text{O}) = 31,4 \%; C(\text{CO}_2) = 10,3 \%;$$

$$C(\text{H}_2) = 41,4 \%; C(\text{N}_2) = 14,5 \%; \alpha = 98 \%; P_{\text{заг}} = 3 \text{ МПа}.$$

Для розрахунку матеріального балансу використовували алгоритм методу, наведеного в розділі 1.

Для створення програми розрахунку на мові C# були запропоновані такі ідентифікатори (табл. 8.3).

Таблиця 8.3 – Ідентифікатори до програми 8.5

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
M(CO)	Мол. маса, кг/кмоль	m[0], m[2]
M(H ₂ O)	Мол. маса, кг/кмоль	m[1], m[3]
M(CO ₂)	Мол. маса, кг/кмоль	m[4]
M(H ₂)	Мол. маса, кг/кмоль	m[5]
CO	Позначення CO	P[0], P[2]
H ₂ O	Позначення H ₂ O	P[1], P[3]
CO ₂	Позначення CO ₂	P[4]
H ₂	Позначення H ₂	P[5]
v _{CO}	Стехіом. коеф. CO	v1
v _{H₂O}	Стехіом. коеф. H ₂ O	v2
v _{CO₂}	Стехіом. коеф. CO ₂	v3
v _{H₂}	Стехіом. коеф. H ₂	v4

Закінчення табл. 8.3

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
$G(\text{CO})$	Маса CO, кг	$g[0]$, $g[2]$
$G(\text{H}_2\text{O})$	Маса H_2O , кг	$g[1]$, $g[3]$
$G(\text{CO}_2)$	Маса CO_2 , кг	$g[4]$
$G(\text{H}_2)$	Маса H_2 , кг	$g[5]$
α	Ступінь перетворення	α
V_m	Молярний об'єм, %м	$V_m(i)$
V	Об'єм газів, м^3	$V(i)$
W	Кількість газів вихідної суміші, м^3	W
C_w	Об'єм газів після реакції, м^3	c_w
C	Концентрації газів у суміші, %об.	$C(i)$

Програма 8.5

```
using System;

namespace MatBalance_5
{
    class Program
    {
        static void Main(string[] args)
        {
            string[] p = new string[10] { " CO", " H2O", " N2", "
                CO2", " H2", " CO", " H2O", " N2", " CO2", " H2" };
            double[] m = new double[10] {28, 18, 28, 44, 2, 28, 18, 28, 44, 2};
            double[] c = new double[10];
            double[] vm = new double[10];
        }
    }
}
```

```

double[] V = new double[10];
double[] P = new double[10];
double[] ps = new double[10];
double[] y = new double[10];
double[] g = new double[10];
int n; int k; int inn; int kn; int kk;
double a1, W, cw;
double s1, s2, s3, s4;
Console.Write(" Введіть ступінь перетворення CO в
частках одиниць ? ");
a1 = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
c[0] = 2.4;
c[1] = 31.4;
c[2] = 14.5;
c[3] = 10.3;
c[4] = 41.4;
W = 10000;
for (k = 0; k <= 4; k++)
{
    V[k] = (c[k] * W) / 100;
    vm[k] = V[k] / 22.4;
    g[k] = vm[k] * m[k];
}
V[5] = V[0] * (1 - a1);
V[6] = V[1] - V[0] * a1;
V[7] = V[2];
V[8] = V[3] + (V[0] * a1);
V[9] = V[4] + (V[0] * a1);
cw = V[5] + V[6] + V[7] + V[8] + V[9];
for (k = 5; k <= 9; k = k + 1)
{
    c[k] = (100 * V[k]) / cw;
    vm[k] = V[k] / 22.4;
    g[k] = vm[k] * m[k];
}
Console.WriteLine("\n Розрахунок матеріального балансу
реактора конверсії монооксиду карбону ");
n = 1;

```

```

        Console.WriteLine("\n Склад газу на вході в реактор \n");
        inn = 0; kn = 0; kk = 4;
m2:
        Console.WriteLine("-----
-----");
        Console.WriteLine(" компонент:      V[k] :      c[k] :
vm[k] :      g[k] :");
        Console.WriteLine("      :      м3/год :      %об. :
кмоль/год :      кг/год :");
        Console.WriteLine("-----
-----");
        s1 = 0; s2 = 0; s3 = 0; s4 = 0;
        for (k = kn; k <= kk; k = k + 1)
        {
            Console.Write(p[inn]);
            Console.WriteLine("\t :{0,10:F2}: {1,10:F2}:
{2,10:F2}: {3,10:F2}: ", V[k], c[k], vm[k], g[k]);
            s1 = s1 + V[k]; s2 = s2 + c[k];
            s3 = s3 + vm[k]; s4 = s4 + g[k];
            inn = inn + 1;
        }
        Console.Write(" Сума");
        Console.WriteLine("\t :{0,10:F2}: {1,10:F2}: {2,10:F2}:
{3,10:F2}:", s1, s2, s3, s4);
        if (n == 2) goto m5;
        Console.WriteLine("\n Склад газу після реактора \n");
        kn = 5; kk = 9; inn = 5; n = n + 1;
        goto m2;
m5:
        Console.WriteLine("\n Кінець ");
        Console.ReadLine();
    }
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 8.9.

file:///D:/ProgramVS/MatBalance_5/MatBalance_5/bin/Debug/MatBalance_5.EXE

Введіть ступінь перетворення CO в частках одиниць ? 0,80

Розрахунок матеріального балансу реактора конверсії монооксиду карбону

Склад газу на вході в реактор

компонент:	U[k]	c[k]	vm[k]	g[k]
:	м3/год	%об.	кмоль/год	кг/год
CO	240,00	2,40	10,71	300,00
H2O	3140,00	31,40	140,18	2523,21
N2	1450,00	14,50	64,73	1812,50
CO2	1030,00	10,30	45,98	2023,21
H2	4140,00	41,40	184,82	369,64
Сума	10000,00	100,00	446,43	7028,57

Склад газу після реактора

компонент:	U[k]	c[k]	vm[k]	g[k]
:	м3/год	%об.	кмоль/год	кг/год
CO	48,00	0,48	2,14	60,00
H2O	2948,00	29,48	131,61	2368,93
N2	1450,00	14,50	64,73	1812,50
CO2	1222,00	12,22	54,55	2400,36
H2	4332,00	43,32	193,39	386,79
Сума	10000,00	100,00	446,43	7028,57

Кінець

Рисунок 8.9 – Результати розв’язання програми 8.5

Висновки

Перевіримо правильність розрахунку матеріального балансу за формулою

$$\sum_{i=1}^n G_i^{\text{BX}} = \sum_{i=1}^k G_i^{\text{ВНХ}}$$

$$G_{\text{CO}} + G_{\text{H}_2\text{O}} + G_{\text{N}_2} + G_{\text{CO}_2} + G_{\text{H}_2} = G_{\text{CO}}^{\text{н.п.}} + G_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{н.п.}} + G_{\text{N}_2} + G_{\text{CO}_2} + G_{\text{H}_2}.$$

$$300 + 2523,21 + 1812,5 + 2023,21 + 369,64 \approx 6 + 2334,21 + 1812,5 + 2485,21 + 390,64$$

$$7028,57 \approx 7028,57$$

Маса реагентів до реакції дорівнює масі реагентів після реакції, що підтверджує діє закону збереження маси, і тому розрахунки проведені правильно.

8.2.2. Розрахунок часу реакції

Розрахувати час реакції конверсії вуглецю(II) оксиду за даними, отриманими при розрахунку матеріального балансу, наведеного на рис. 8.9. Час реакції знаходимо із рівняння швидкості

$$W = \frac{K \cdot K2 \cdot P_{H_2O} \cdot P_{CO} \cdot \left(1 - \frac{1}{Kp} \cdot \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}\right)}{K1 \cdot P_{CO_2} + K2 \cdot P_{H_2O} + K1 \cdot K2 \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2O}} \quad (8.13)$$

$$K = 4,15; K1 = 18; K2 = 23; T = 420 \text{ K}; P = 3 \text{ МПа}$$

$$\ln Kp = -\frac{9840}{T} + 8,343 \cdot \lg T - 2,059 \cdot 10^3 \cdot T + 0,178 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 11,96 \quad (8.14)$$

$W = \frac{dP_i}{dt}$ – швидкість перетворення відповідного компонента в часі

$$\frac{dP_i}{dt} = \gamma_i \cdot r,$$

де γ_i – стехіометричний коефіцієнт при i -му компоненті (для реагентів записується зі знаком «-», а для продуктів – зі знаком «+»),
 r – дійсна швидкість реакції.

Рівняння швидкостей за кожним компонентом будуть такими:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dP_{\text{CO}}}{d\tau} = -r; \\ \frac{dP_{\text{H}_2\text{O}}}{d\tau} = -r; \\ \frac{dP_{\text{CO}_2}}{d\tau} = r; \\ \frac{dP_{\text{H}_2}}{d\tau} = r. \end{array} \right. \quad (8.15)$$

Для переходу з заданого рівняння конверсії вуглецю(II) оксиду на мову ЕОМ вводимо такі позначення:

P_i – парціальний тиск відпов. компонента; K_p – константа рівноваги;

K – константа швидкості.

$$\begin{array}{ll} FUN[0] = \frac{dP_{\text{CO}}}{d\tau} & Y[0] = P_{\text{CO}} \\ FUN[1] = \frac{dP_{\text{H}_2\text{O}}}{d\tau} & Y[1] = P_{\text{H}_2\text{O}} \\ FUN[2] = \frac{dP_{\text{CO}_2}}{d\tau} & Y[2] = P_{\text{CO}_2} \\ FUN[3] = \frac{dP_{\text{H}_2}}{d\tau} & Y[3] = P_{\text{H}_2} \end{array}$$

$$x = \tau; \quad W = r.$$

З урахуванням позначень отримуємо таке рівняння швидкості реакції:

$$r = (4.15 * 23 * Y[1] * Y[0] * (1 - 1 / k_p * Y[2] * Y[3] / Y[0] * Y[1])) / (18 * Y[2] + 23 * Y[1] + 18 * 23 * Y[2] * Y[1]);$$

Покомпонентно швидкість має вигляд:

$$FUN[0] = -r$$

$$FUN[1] = -r$$

$$FUN[2] = r$$

$$FUN[3] = r$$

Для розв'язання системи рівнянь (8.15) задамо початкові умови:

$$n = 4; \quad Nh = 5; \quad Nt = 5; \quad H = 1/Nh = 1/5 = 0,2; \quad X_0 = 0.$$

$$Y[0] = C_{CO} \cdot P_{\text{общ}} = 0,024 \cdot 3 = 0,072;$$

$$Y[1] = C_{H_2O} \cdot P_{\text{общ}} = 0,314 \cdot 3 = 0,942;$$

$$Y[2] = C_{CO_2} \cdot P_{\text{общ}} = 0,103 \cdot 3 = 0,309;$$

$$Y[3] = C_{H_2} \cdot P_{\text{общ}} = 0,414 \cdot 3 = 1,242.$$

$$Kp = f(T)$$

У таблиці 8.4 наведено ідентифікатори до програми 8.6.

Таблиця 8.4 – Ідентифікатори до програми 8.6

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
$C(CO)$	Концентрація, %об	y[0]
$C(H_2O)$	Концентрація, %об	y[1]
$C(CO_2)$	Концентрація, %об	y[2]
$C(H_2)$	Концентрація, %об	y[3]
$\frac{dP_{CO}}{dt}$	Швидкість утворення CO	FUN[0]
$\frac{dP_{H_2O}}{dt}$	Швидкість утворення H ₂ O	FUN[1]
$\frac{dP_{CO_2}}{dt}$	Швидкість утворення CO ₂	FUN[2]
$\frac{dP_{H_2}}{dt}$	Швидкість утворення H ₂	FUN[3]
T	Температура	T
Kp	Константа рівноваги	Kp

Закінчення табл. 8.4

Величина	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
τ	Час реакції	x
H	Крок інтегрування	h
Nh	К-сть точок інтервалу	nh
Nt	К-сть інтервалів	nt
$T1j$	Точки Рунге– Кутта	T1(K)
$T2j$		T2(K)
$T3j$		T3(K)
$T4j$		T4(K)
α	Ступінь перетворення	al
W	Швидкість реакції	r

Програма 8.6

```
using System;

namespace Doshik
{
    class Program
    {
        static int n;
        static double[] Y;
        static double[] FUN;
        static double r, x;
        static double kp;

        static void sdu()
        {
            r = (4.15 * 23 * Y[1] * Y[0] * (1 - 1 / kp * Y[2] * Y[3]
/ Y[0] * Y[1])) / (18 * Y[2] + 23 * Y[1] + 18 * 23 * Y[2] * Y[1]);
            FUN[0] = -r;
            FUN[1] = -r;
            FUN[2] = r; FUN[3] = r;
        }
    }
}
```

```

static void Main(string[] args)
{
    double h, y0, y1, y2, y3, t, all;
    int nt, nh;
    Console.Write("Введіть число рівнянь ? ");
    n = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
    Console.Write("Задайте крок інтегрування ? ");
    h = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    Console.Write("Задайте число точок інтервалу ? ");
    nh = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
    Console.Write("Задайте число інтервалів ? ");
    nt = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
    Y = new double[n];
    FUN = new double[n];
    double[] W = new double[200];
    double[] T1 = new double[n];
    double[] T2 = new double[n];
    double[] T3 = new double[n];
    double[] T4 = new double[n];
    double[] XR = new double[200];
    double[, ] YR = new double[200, 200];
    Console.Write("Задайте початкове значення x ? ");
    x = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
    for (int i = 0; i < n; i++)
    {
        Console.Write("Задайте початкове значення Y[{0}] ? ", i);
        Y[i] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
        W[i] = Y[i];
    }
    y0 = Y[0];
    y1 = Y[1];
    y2 = Y[2];
    y3 = Y[3];
    Console.Write("Введіть температуру ? ");
    t = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
}

```

```

        kp = Math.Pow(10, (2167 / t - 0.5194 * Math.Log10(t) +
1.037 * Math.Pow(10, -3) * t - 2.33 * Math.Pow(10, -7) * Math.Pow(t,
2) - 1.277));
        Console.WriteLine();
        Console.WriteLine("      Чac      CO      H2O      CO2
H2      all");
        Console.WriteLine("      x      y[0]      y[1]      y[2]
y[3]      % ");
        for (int i = 0; i < nt; i++)
        {
            for (int j = 0; j < nh; j++)
            {
                sdu();
                for (int k = 0; k < n; k++)
                {
                    T1[k] = h * FUN[k];
                    Y[k] = W[k] + T1[k] / 2.0;
                }
                x = x + h / 2.0;
                sdu();
                for (int k = 0; k < n; k++)
                {
                    T2[k] = h * FUN[k];
                    Y[k] = W[k] + T2[k] / 2.0;
                }
                sdu();
                for (int k = 0; k < n; k++)
                {
                    T3[k] = h * FUN[k];
                    Y[k] = W[k] + T3[k];
                }
                x = x + h / 2.0;
                sdu();
                for (int k = 0; k < n; k++)
                {
                    T4[k] = h * FUN[k];

```

```

        Y[k] = W[k]+(T1[k]+2*T2[k]+2*T3[k]+T4[k])/6.0;
        W[k] = Y[k];
    }
}
XR[i] = x;
Console.Write(" {0,7:F2} ", XR[i]);
YR[i, 0] = Y[0];
YR[i, 1] = Y[1];
YR[i, 2] = Y[2];
YR[i, 3] = Y[3];
all = (y0 - YR[i, 0]) * 100 / y0;
Console.WriteLine(" {0,7:F4} {1,7:F4} {2,7:F4}
{3,7:F4} {4,7:F4} ", YR[i, 0], YR[i, 1], YR[i, 2], YR[i, 3], all);
}
Console.WriteLine("Кінець роботи програми ");
Console.ReadLine();
}
}
}
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 8.10.

Час x	CO y[0]	H2O y[1]	CO2 y[2]	H2 y[3]	all %
1.00	0,0405	0,9105	0,3405	1,2735	43,7538
2.00	0,0237	0,8937	0,3573	1,2903	67,1369
3.00	0,0141	0,8841	0,3669	1,2999	80,3476
4.00	0,0086	0,8786	0,3724	1,3054	88,0212
5.00	0,0054	0,8754	0,3756	1,3086	92,5462
6.00	0,0034	0,8734	0,3776	1,3106	95,2376
7.00	0,0023	0,8723	0,3787	1,3117	96,8463
8.00	0,0016	0,8716	0,3794	1,3124	97,8107
9.00	0,0012	0,8712	0,3798	1,3128	98,3899
10.00	0,0009	0,8709	0,3801	1,3131	98,7381

Кінець роботи програми

Рисунок 8.10 – Результати розв’язання програми 8.6

Аналіз результатів

Згідно з обчисленими даними ступінь перетворення $\alpha = 98\%$ досягається при $\tau = 8$ с.

Подамо для наочності дані у вигляді графіків залежності концентрацій речовин від часу (рис. 8.11).

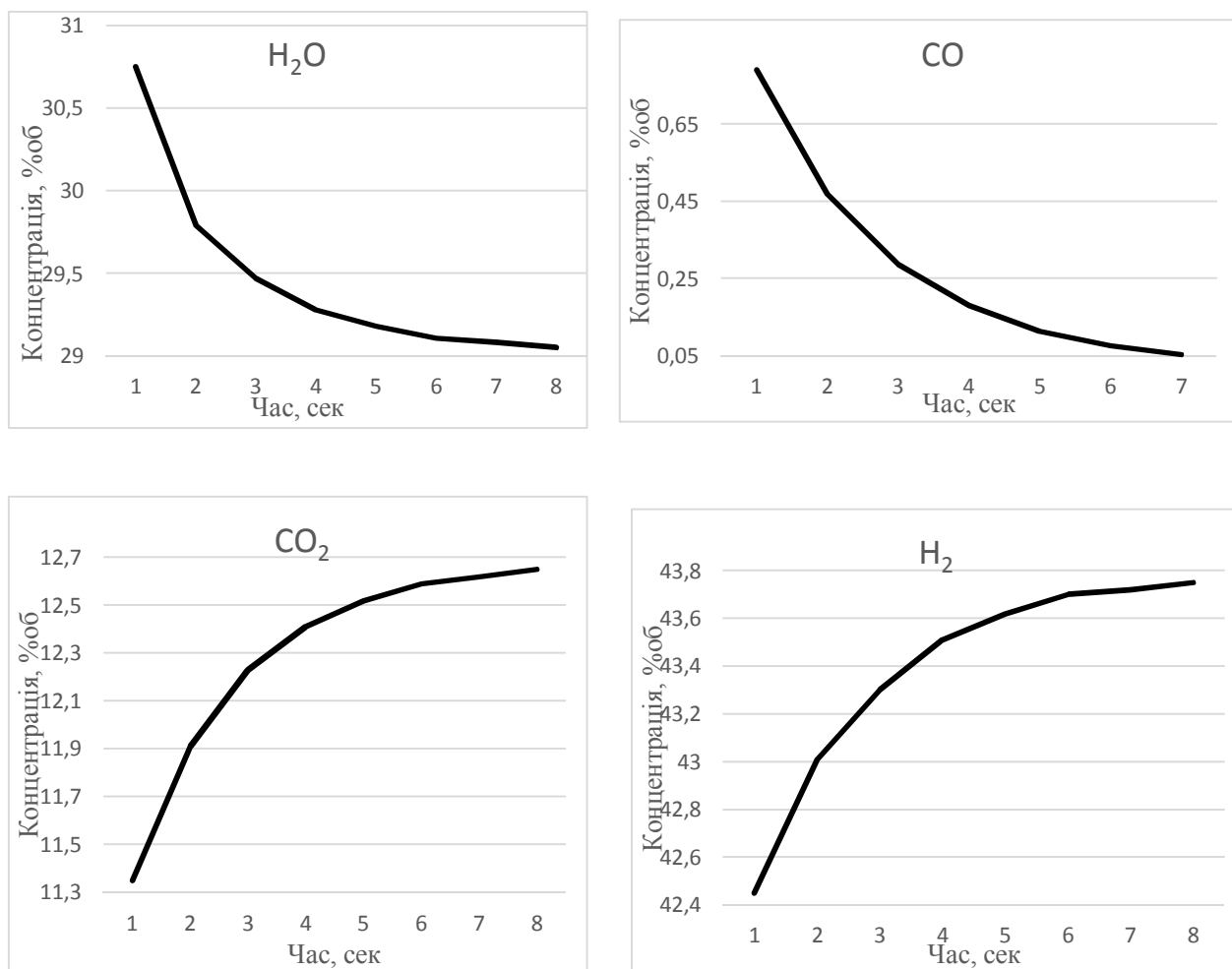


Рисунок 8.11 – Графік залежності концентрацій речовин від часу

8.2.3. Розрахунок реакційного об'єму

Формула для розрахунку реакційного об'єму реакції конверсії CO:

$$V_p = Q \cdot \tau,$$

де τ – час реакції, с.;

Q – продуктивність у реакторі, м³/с.

Продуктивність у реакторі знаходимо, використовуючи дані розрахунку матеріального балансу до та після реакції. У нашому випадку:

$$\sum V^{\text{Вх}}(\text{CO}) + V(\text{H}_2\text{O}) + V(\text{N}_2) + V(\text{CO}_2) + V(\text{H}_2) = \\ = \sum V^{\text{Вих}}(\text{CO})^{\text{нп}} + M(\text{H}_2\text{O})^{\text{нп}} + V(\text{N}_2) + V(\text{CO}_2) + V(\text{H}_2) = 10000 \text{ м}^3/\text{год}.$$

Продуктивність реакції знаходимо за формулою

$$Q = \frac{\sum V^{\text{Вх}} + \sum V^{\text{Вих}}}{2 \cdot 3600}, \text{ м}^3/\text{с}.$$

Визначивши V_p , знаходимо геометричні розміри апарата. Апарати, як правило, роблять у вигляді циліндрів.

Об'єм циліндра:

$$V_p = S \cdot H,$$

де: S – площа апарата, м²

$$S = \frac{\pi d^2}{4};$$

H – висота апарату, м.

Для знаходження S задаємось діаметром апарата (у нашому випадку

$d = (1-2-3) \text{ м.}$)

Задавшись діаметром, визначаємо

$$H = \frac{V_p}{S}.$$

Якщо висота $> 5 \text{ м}$, то для зручності обслуговування краще збільшити діаметр.

$$V_p = Q/3600 \cdot \tau.$$

Площа апарата (при $d = 2$ м)

$$S = \frac{\pi d^2}{4} = 3,14 \cdot 2^2 / 4 = 3,14 \text{ м}^2.$$

Висота апарата:

$$H = \frac{Q \cdot \tau}{3600 \cdot S} = \frac{10000 \cdot 8}{3600 \cdot 3,14} = 7 \text{ м}.$$

Висновки

У роботі розраховано:

- час реакції $\tau = 8$ с.;
- реакційний об'єм $V_p = 22,2 \text{ м}^3$;
- діаметр колони $d = 2$ м;
- висота апарата $H = 7$ м.

8.3. Визначення приземної концентрації шкідливих речовин в атмосфері

Розрахунок висоти труби викидних газів.

Оцінити забруднення атмосфери SO_2 виробництвом сірчаної кислоти. Кількість установок – 5. Відстань між установками ≈ 360 м. Температура повітря ≈ 40 °С. Дані для розрахунку наведені у таблиці 8.5. Визначити максимальну разову приземну концентрацію SO_2 в атмосферному повітрі і висоту труби для забезпечення ГДК SO_2 , що дорівнює $0,5 \text{ мг/м}^3$.

Таблиця 8.5 – Початкові дані для розрахунку забруднення атмосфери SO₂

Параметр	Позначення	Одиниця вимірювання	Значення
Кліматологічний параметр	<i>A</i>	—	200
Висота труби: найменша найбільша	<i>H</i>	м	10 250
Коефіцієнт осадження забруднення	<i>F</i>	—	1
Діаметр труби	<i>D</i>	м	2
Кількість джерел забруднення	<i>N</i>	—	5
Кількість поділів висоти труби	<i>n2</i>	—	20
Кількість установок одного типу	—	—	1
Кількість викидів з установки 1 2 3 4 5	<i>M</i>	г/с	200 250 150 180 300
Різниця температур викиду та атмосфери 1 2 3 4 5	ΔT	°C	50 100 30 80 55
Об'єм газоповітряної суміші 1 2 3 4 5	<i>V</i>	м ³ /с	360 410 210 460 460

Визначити максимальну приземну концентрацію шкідливої речовини та відстань від одиничного джерела для її досягнення.

Максимальна приземна концентрація шкідливої речовини у викиді газової суміші з одиничного джерела визначається за формулою, мг/м³:

$$C_{Mi} = \frac{A \cdot M_i \cdot F \cdot m_i}{H_i^2 \cdot \sqrt[3]{V_i \cdot \Delta T_i}}, \quad (8.16)$$

де A – кліматичний параметр;

M_i – кількість шкідливої речовини, що викидається в атмосферу, г/с;

F – параметр, що характеризує осідання;

H_i – висота труби, м;

V_i – об'єм газоповітряної суміші, м³/с;

$\Delta T = T_i - T_{\text{п}}$ – різниця температур викиду та повітря;

m_i – коефіцієнт, що враховує умови викиду.

$$m_i = \frac{1}{0,67 + 0,1 \cdot \sqrt{f_i} + 0,34 \cdot \sqrt[3]{f_i}} \quad (8.17)$$

$$f_i = \frac{10^3 \cdot W_i \cdot D_s}{H_i^2 \cdot \Delta T_i} \quad (8.18)$$

$$W_i = \frac{4 \cdot V_i}{\pi \cdot D_i^2}, \quad (8.19)$$

де W_i – середня швидкість виходу газоповітряної суміші з труби, м/с;

D_i – діаметр отвору труби, м.

Максимальна приземна концентрація шкідливої речовини у викиді з одиничного джерела при несприятливих метеорологічних умовах:

$$C_{M.П} = r_i \cdot C_{Mi} \quad (8.20)$$

$$r_i = 0,67 \cdot \frac{u_{M.C.}}{u_M} + 1,67 \cdot \left(\frac{u_{M.C.}}{u_M} \right)^2 - 1341,67 \cdot \left(\frac{u_{M.C.}}{u_M} \right)^3. \quad (8.21)$$

Ця формула для умови $\frac{u_{M.C.}}{u_M} \leq 1$, якщо $\frac{u_{M.C.}}{u_M} > 1$, r_i визначається за формулою

$$r_i = \frac{3 \cdot \frac{u_{M.C.}}{u_M}}{2 \cdot \left(\frac{u_{M.C.}}{u_M} \right)^2 - \frac{u_{M.C.}}{u_M} + 2} \quad (8.22)$$

де $u_{M.C.}$ – небезпечна швидкість вітру, м/с.

Середня небезпечна швидкість вітру визначається за формулою

$$u_{M.C.} = \frac{\sum_{i=1}^n u_{Mi} \cdot C_{Mi}}{\sum C_{Mi}}, \quad (8.23)$$

де u_M обирають з таких умов:

$$V_n = 0,65 \cdot \sqrt{\frac{V_i \cdot \Delta T_i}{H_i}}, \quad (8.24)$$

де $u_M = 0,5$, якщо $V_n \leq 0,5$;

$u_M = V_n$, якщо $0,5 < V_n \leq 2$

$u_M = V_n \cdot (1 + 0,12 \cdot \sqrt{f_i})$, якщо $V_n > 2$.

Сумарна концентрація домішок при несприятливих метеорологічних умовах з багатьох джерел, мг/м³:

$$C_{\text{М.П}} = \sum_{i=1}^n C_{\text{М.П.і}} \quad (8.25)$$

Відстань від одиночного джерела викиду x_m , на яку при небезпечній швидкості вітру досягається максимально допустима приземна концентрація, м:

$$x_m = 20 \cdot H_i \quad (8.26)$$

$$x_{\text{М.П}} = P \cdot x_m \quad (8.27)$$

$$P = 8,43 \cdot \left(1 - \frac{u_{\text{М.С}}}{u_M}\right)^5 + 1, \text{ якщо } 0,25 < \frac{u_{\text{М.С}}}{u_M} < 1 \quad (8.28)$$

$$P = 0,32 \cdot \frac{u_{\text{М.С}}}{u_M}, \text{ якщо } \frac{u_{\text{М.С}}}{u_M} > 1 \quad (8.29)$$

Вміст SO_2 з одиничного джерела розраховують за формулою, мг/м^3 :

$$C_{\text{SO}_2} = \frac{M_i \cdot 1000}{V_i}, \quad (8.30)$$

де M_i – кількість викидів, г/с;

V_i – об'єм викидів, $\text{м}^3/\text{с}$.

Перерахунок на інші одиниці вимірювання:

$$C_{\text{SO}_2}^1 = \frac{C_{\text{SO}_2} (\text{мг/м}^3) \cdot 22,4 \cdot 100}{M_{\text{SO}_2} \cdot 10^6}, \text{ \% об.} \quad (8.31)$$

$$C_{\text{SO}_2}^{11} = C_{\text{SO}_2}^1 \cdot 10^4, \text{ ч. од.} \quad (8.32)$$

У таблиці 8.6 наведено ідентифікатори до програми 8.7.

Таблиця 8.6 – Ідентифікатори до програми 8.7

Змінна	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
A	Кліматологічний параметр	a
H	Висота труби, м найменша найбільша	h1 h2
F	Коефіцієнт осадження домішок	f
D	Діаметр труби, м	d2
N	Кількість джерел викидів	n1
n_i	Кількість поділів висоти труби	n2
m_i	Кількість викидів з одного джерела, г/с	a1[i]
N	Кількість установок одного типу, шт	a2[i]
V_i	Об'єм газоповітряної суміші з одного джерела, м ³ /с	v1[i]
ΔT	Різниця температур, град	d1[i]
W_i	Середня швидкість виходу газоповітряної суміші з труби, м/с	w[i]
f_i	Коефіцієнт осадження домішок	a4[i]
m_i	Коефіцієнт, що враховує умови викиду	b1[i]
Cm_i	Максимальна приземна концентрація шкідливої речовини у викиді газової суміші з одиночного джерела, мг/м ³	c1[i]
$x_{\text{м.п}}$	Відстань від джерела забруднення, м	x1[i]
$C_{\text{м.п}}$	Максимальна приземна концентрація шкідливої речовини у викиді з одиночного джерела	u2[i]
u_m	Параметр швидкості вітру	u3[i]
$s1$	Сумарна концентрація	s1
$s2$	Сумарна приземна концентрація, мг/м ³	s2
$u_{\text{м.с}}$	Середня небезпечна швидкість вітру	u4

Програма 8.7

```
using System;

namespace Ecology
{
    class Program
    {
        static void Main(string[] args)
        {
            //Кількість викидів з установки n-го типу г/с
            double[] a1 = new double[5] { 200, 250, 150, 180, 300 };
            //Кількість установок одного типу, шт
            double[] a2 = new double[5] { 1, 1, 1, 1, 1 };
            //Об'єм газоповітряної суміші, м^3/с
            double[] v1 = new double[5] { 360, 410, 210, 460, 460 };
            //Різниця температур викиду та атмосфери
            double[] d1 = new double[5] { 50, 100, 30, 80, 35 };
            double[] a3 = new double[10];
            double[] a4 = new double[10];
            double[] b1 = new double[10];
            double[] v2 = new double[10];
            double[] c1 = new double[10];
            double[] x1 = new double[10];
            double[] u2 = new double[10];
            double[] u3 = new double[10];
            double[] w = new double[10];
            double[] v = new double[10];
            double[] r = new double[10];
            double[] p = new double[10];
            double s, s2, u4, a, h1, h2, f, d2, n1, n2, d3, h3, s1, z;
            Console.Write("Кліматологічний параметр,  $(c^{2/3} \cdot m \cdot (gpc)^{1/3}) / r$ : ");
            a = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
            Console.Write("Найменша висота труби, м:");
            h1 = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
            Console.Write("Найбільша висота труби, м: ");
            h2 = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
            Console.Write("Коефіцієнт, що враховує осадження домішок:");
```

```

f = Convert.ToInt16(Console.ReadLine());
Console.Write("Діаметр устя труби, м:");
d2 = Convert.ToInt16(Console.ReadLine());
Console.Write("Кількість джерел викидів: ");
n1 = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.Write("Кількість значень висоти труби: ");
n2 = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
Console.WriteLine("\n                Початкові данні");
Console.WriteLine("");
Console.WriteLine("-----|");
-----|");
        Console.WriteLine("|                                |
|          Номера джерел викидів          |");
        Console.WriteLine("|Найменування початкових даних| Розм
| -----|");
        Console.WriteLine("|                                |
|   1   |  2   |  3   |  4   |  5   |");
        Console.WriteLine("-----|");
-----|");
        Console.Write("|Кількість викидів із установки| г/с   | ");
        for (int i = 0; i < n1; i++)
        {
            Console.Write(" {0}   | ", a1[i]);
        }
        Console.Write("|Кількість установок                | шт.   | ");
        for (int i = 0; i < n1; i++)
        {
            Console.Write(" {0}   | ", a2[i]);
        }
        Console.Write("|Об'єм викидів із установок                |м^3/с | ");
        for (int i = 0; i < n1; i++)
        {
            Console.Write(" {0}   | ", v1[i]);
        }
        Console.Write("|Різниця темп.викиду та повітря| грС: | ");
        for (int i = 0; i < n1; i++)
        {
            Console.Write("{0,4}   | ", d1[i]);

```

```

    }
    Console.WriteLine("-----
-----");
    Console.WriteLine(" \n                Результати розрахунку");
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine("-----
-----");
    Console.WriteLine("Висота| Сумарна |Відстань від
джерела забруднення,м ");
    Console.WriteLine("труби |призем.конц.|-----
-----");
    Console.WriteLine(" м | мг/ м3 | 1 | 2 |
3 | 4 | 5 ");
    Console.WriteLine("-----
-----");
    d3 = (h2 - h1) / (n2 - 1.0);
    for (int j = 0; j < n2; j++)
    {
        h3 = h1 + j * d3;
        s = 0.0;
        s1 = 0.0;
        Console.Write("{0,4} ", h3);
        for (int i = 0; i < n1; i++)
        {
            w[i] = (4*v[i])/(3.14*Math.Pow(d2, 2.0)) * a2[i];
            a4[i] = 1000.0 * Math.Pow(w[i], 2.0) * d2 /
(Math.Pow(h3, 2.0) * d1[i]);
            b1[i] = 1.0 / (0.67 + 0.1 * Math.Sqrt(a4[i]) +
0.34 * Math.Pow(a4[i], 1.0 / 3.0));
            z = a2[i]*a1[i]/Math.Pow((v1[i]*d1[i]), 1.0/3.0);
            c1[i] = a * f * b1[i] * z / Math.Pow(h3, 2.0);
            v2[i] = 0.65*Math.Pow((v1[i]*d1[i]/a2[i]/h3), 1.0/3.0);
            if (v2[i] <= 0.5)
                u3[i] = 0.5;
            else if (v2[i] > 2.0)
                u3[i] = v2[i] * (1.0 + 0.12 * Math.Sqrt(a4[i]));
            else
                u3[i] = v2[i];

```

```

        s1 = s1 + c1[i];
        s = s + u3[i] * c1[i];
    }
    u4 = s / s1;
    s2 = 0.0;
    for (int i = 0; i < n1; i++)
    {
        a3[i] = u4 / u3[i];
        if (a3[i] <= 1.0)
            r[i] = 0.67 * a3[i] + 1.67 * Math.Pow(a3[i], 2.0)
- 1.34 * Math.Pow(a3[i], 3.0);
        else
            r[i] = 3.0 * a3[i] / (2.0 * Math.Pow(a3[i], 2.0) - a3[i] + 2.0);
        u2[i] = r[i] * c1[i];
        s2 = s2 + u2[i];
    }
    for (int i = 0; i < n1; i++)
    {
        if (a3[i] <= 0.25)
            p[i] = 3;
        else if (a3[i] > 1)
            p[i] = 0.32 * a3[i] + 0.68;
        else
            p[i] = 8.43 * Math.Pow((1 - a3[i]), 5.0) + 1.0;
        x1[i] = 20 * h3 * p[i];
    }
    Console.Write(" {0,8:F3} ", s2);
    for (int i = 0; i < n1; i++)
    {
        Console.Write("{0,7:F0} ", x1[i]);
    }
    Console.WriteLine();
}
Console.ReadLine();
}
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 8.12.

file:///D:/ProgramVS/Ecology/Ecology/bin/Debug/Ecology.EXE

Кліматологічний параметр, $(c^{2/3} \cdot \text{mg} \cdot (\text{грC})^{1/3}) / \text{г}$: 200
 Найменша висота труби, м: 10
 Найбільша висота труби, м: 250
 Коефіцієнт, що враховує осадження домішок: 1
 Діаметр устя труби, м: 2
 Кількість джерел викидів: 5
 Кількість значень висоти труби: 17

Початкові данні

Найменування початкових даних	Розм	Номера джерел викидів				
		1	2	3	4	5
Кількість викидів із установок	г/с	200	250	150	180	300
Кількість установок	шт.	1	1	1	1	1
Об'єм викидів із установок	м ³ /с	360	410	210	460	460
Різниця темп. викиду та повітря	грC	50	100	30	80	35

Результати розрахунку

Висота труби м	Сумарна призем. конц. мг/м ³	Відстань від джерела забруднення, м				
		1	2	3	4	5
10	114,724	201	201	229	200	204
25	18,356	504	502	572	501	510
40	7,170	806	804	916	802	816
55	3,793	1108	1105	1259	1103	1122
70	2,341	1410	1406	1602	1403	1428
85	1,588	1712	1708	1945	1704	1733
100	1,147	2015	2009	2289	2005	2039
115	0,867	2317	2311	2632	2305	2345
130	0,679	2619	2612	2975	2606	2651
145	0,546	2921	2913	3319	2907	2957
160	0,448	3223	3215	3662	3207	3263
175	0,375	3525	3516	4005	3508	3569
190	0,318	3828	3818	4349	3809	3875
205	0,273	4130	4119	4692	4110	4181
220	0,237	4432	4420	5035	4410	4486
235	0,208	4734	4722	5379	4711	4792
250	0,184	5036	5023	5722	5012	5098

Рисунок 8.12 – Результати розв'язання програми 8.7

Обговорення одержаних результатів

ГДК SO₂ дорівнює 0,5 мг/м³. Для досягнення заданої ГДК необхідна висота труби між 145 та 160 м.

8.4. Визначення похибки результатів вимірювань

Проведена серія вимірювань ступеня окиснення аміаку до оксиду азоту (II) при однакових умовах залежно від тривалості контакту. Результати вимірювань наведені в таблиці 8.7.

Таблиця 8.7 – Залежність виходу NO від тривалості контакту

№ вимірювання	α_{NO}^1	α_{NO}^2	α_{NO}^3	α_{NO}^4	α_{NO}^5
1	75,2	90,1	96,8	91,8	90,2
2	74,8	90,8	97,2	93,2	89,1
3	75,9	89,2	90,4	94,0	92,3
4	74,1	89,9	93,5	92,2	90,8
5	75,1	89,4	97,4	88,6	72,1
6	80,1	90,6	96,2	93,1	88,9
7	76,0	–	96,0	92,6	90,6

Визначити істинне значення ступеня окислення аміаку та величину відносної похибки:

$$a = \bar{a} \pm \Delta a, \quad (8.33)$$

де \bar{a} – середнє значення з серії вимірювань;

Δa – границя надійного інтервалу.

Обчислити значення вимірюваної величини та оцінити її похибку.

Математична постановка задачі

1. Обчислити середнє значення з n вимірювань

$$\bar{a} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n a_i, \quad (8.34)$$

де n – число вимірювань.

2. Визначити середню квадратичну похибку результату серії вимірювань

$$\Delta S_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{a} - a_i)^2}{n \cdot (n-1)}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta a_i)^2}{n \cdot (n-1)}}, \quad (8.35)$$

де ΔS_a – середня квадратична похибка результату серії вимірювань;

n – число вимірювань.

Якщо одне чи більш вимірювань різко відрізняються за своїм значенням від решти вимірювань, то потрібно перевірити, чи не є вони помилками.

Задамо значення похибки 0 (ймовірність потрапляння істинного значення вимірюваної величини у надійний інтервал $\alpha = 0,95$).

За обраними надійністю та числом вимірювань визначається коефіцієнт Стюдента $t_{\alpha n}$ (величина пов'язана з ймовірністю попадання в обчислювальний надійний інтервал). Значення коефіцієнтів Стюдента наведені в табл. 8.8.

Таблиця 8.8 – Значення коефіцієнтів Стюдента $t_{\alpha n}$

$\alpha \backslash n-1$	0,90	0,95	0,98	0,99	0,999
1	6,31	12,7	31,80	63,70	636,60
2	2,92	4,30	6,96	9,92	31,60
3	2,85	3,18	4,54	5,84	12,90
4	2,13	2,78	3,75	4,60	8,61
5	2,02	2,57	3,36	4,03	6,87
6	1,94	2,45	3,14	3,71	5,96
7	1,89	2,36	3,00	3,50	5,41
8	1,86	2,31	2,90	3,36	5,04
9	1,83	2,26	2,82	3,25	4,78
10	1,81	2,23	2,76	3,17	4,59
11	1,80	2,20	2,72	3,11	4,44
12	1,78	2,18	2,68	3,05	4,32
13	1,77	2,16	2,65	3,01	4,22
14	1,76	2,14	2,62	2,98	4,14
15	1,75	2,13	2,60	2,95	4,07
16	1,75	2,12	2,58	2,92	4,02
17	1,74	2,11	2,57	2,90	3,97
18	1,73	2,10	2,55	2,88	3,92
19	1,73	2,09	2,54	2,86	3,88

Закінчення табл. 8.8

$\alpha \backslash n-1$	0,90	0,95	0,98	0,99	0,999
20	1,72	2,09	2,53	2,85	3,85
21	1,72	2,08	2,52	2,83	3,82
22	1,72	2,07	2,51	2,82	3,79
23	1,71	2,07	2,50	2,81	3,77
24	1,71	2,06	2,49	2,80	3,75
25	1,71	2,06	2,49	2,79	3,73

3. Знайти границю надійного інтервалу (похибка результату вимірювань):

$$\Delta a = t_{\alpha n} \cdot \Delta S_a^-, \quad (8.36)$$

де Δa – надійний інтервал (абсолютна похибка);

$t_{\alpha n}$ – коефіцієнт Стюдента $t(\alpha = 0,95; f = n - 1)$.

Остаточний результат записується у вигляді : $a = \bar{a} \pm \Delta a$.

Оцінка відносної похибки результату вимірювань:

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a} \cdot 100 \% . \quad (8.37)$$

Вилучення промахів із серії вимірювань

Визначити значення ймовірностей виникнення великих відхилень:

$$V_1 = \frac{a_{\max} - \bar{a}}{\sqrt{\frac{n-1}{n}} \cdot \Delta S_n}; \quad V_2 = \frac{\bar{a} - a_{\min}}{\sqrt{\frac{n-1}{n}} \cdot \Delta S_n}, \quad (8.38)$$

де a_{\max} – найбільше значення вимірювання в серії;

a_{\min} – найменше значення вимірювання в серії.

ΔS_n – середня квадратична похибка окремого вимірювання;

$$\Delta S_n = \sqrt{\frac{\sum (\bar{a} - a_i)^2}{n-1}} \quad (8.39)$$

n – число вимірювань.

Порівняти обчислені значення V_1 та V_2 з табличним значенням V_{\max} (див. табл. 8.9). Якщо $V_1 > V_{\max}$, або $V_2 > V_{\max}$, то дане вимірювання розглядається як промах та виключається з серії вимірювань. V_{\max} – критичне значення, взате з таблиці при відповідних n та $\alpha = 0,95$.

Після виключення того чи іншого спостереження характеристики емпіричного розподілу повинні бути перераховані за даними скороченої вибірки (перерахувати \bar{a} та ΔS_n). Далі весь розрахунок повторюється з початку.

Таблиця 8.9 –Значення ймовірності появлення великих відхилень V_{\max}

$n \backslash \alpha$	0,90	0,95	0,99
1	—	—	—
2	—	—	—
3	1,41	1,41	1,41
4	1,64	1,69	1,72
5	1,79	1,87	1,96
6	1,89	2,00	2,13
7	1,97	2,09	2,26
8	2,04	2,17	2,37
9	2,10	2,24	2,46
10	2,15	2,29	2,54
11	2,19	2,34	2,61
12	2,23	2,39	2,66
13	2,26	2,43	2,71
14	2,30	2,46	2,76
15	2,33	2,49	2,80
16	2,35	2,52	2,84
17	2,38	2,55	2,87
18	2,40	2,58	2,90

Закінчення табл. 8.9

$n \backslash \alpha$	0,90	0,95	0,99
19	2,43	2,60	2,93
20	2,45	2,62	2,96
21	2,47	2,64	2,98
22	2,49	2,66	3,01
23	2,50	2,68	3,03
24	2,52	2,70	3,05
25	2,54	2,72	3,07

З використанням алгоритмів, що наведені вище, визначаємо істинне значення вимірюваної величини та величину відносної похибки.

У таблиці 8.10 наведено ідентифікатори до програми 8.8.

Таблиця 8.10 – Ідентифікатори до програми 8.8

Змінна	Пояснення, розмірність	Позначення в програмі
α_{NO}	Вихід оксиду азоту (II)	a(j)
n	Номер (кількість) вимірювань одної точки	m
m	Кількість експериментальних точок	n
\bar{a}	Середнє значення величини A	sa
ΔS_a	Середня квадратична похибка результату серії вимірювань	sd
Δa	Границя надійного інтервалу	da
ε	Відносна похибка	eps
ΔS_n	Середня квадратична похибка окремого результату вимірювань	sn
V_1, V_2	Ймовірність виникнення великих відхилень	V1, V2
t_{an}	Табличне значення критерію Стюдента	C(i)
V_{max}	Табличне значення ймовірності виникнення великих відхилень	V(i)

Програма 8.8

```
using System;

namespace ConsoleApplication90
{
    class Program
    {
        static void Main(string[] args)
        {
            int r, n, m, n1, kol;
            double q, sa, st, sn, v1, v2, sd, da, eps;
            double[] a = new double[50];
            double[] c = new double[15] { 12.7, 4.3, 3.18, 2.78,
2.57, 2.45, 2.36, 2.31, 2.26, 2.23, 2.2, 2.18, 2.16, 2.14, 2.13 };
            double[] v = new double[15] { 0.0, 0.0, 1.41, 1.69,
1.87, 2, 2.09, 2.17, 2.24, 2.29, 2.34, 2.39, 2.43, 2.46, 2.49 };
            Console.Write(" Введіть число точок : ");
            n = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
            for (int k = 0; k < n; k++)
            {
                Console.Write(" Введіть кількість вимірів для {0}-ї
точки: ", k);
                m = Convert.ToInt32(Console.ReadLine());
                for (int j = 0; j < m; j++)
                {
                    Console.Write("Введіть {0} вимір: ", j);
                    a[j] = Convert.ToDouble(Console.ReadLine());
                }
                //Отсортуємо масив вимірів <a> за збільшенням
                for (int i = 0; i < (m - 1); i++)
                {
                    r = i;
                    q = a[r];
                    for (int j = i + 1; j < m; j++)
                    {
                        if (q <= a[j])
```

```

        continue;
        r = j;
        q = a[r];
    }
    a[r] = a[i];
    a[i] = q;
}
r = 0;
n1 = m;
kol = m;
while (true)
{
    Console.WriteLine();
    Console.WriteLine("Відсортований за збільшенням
масив вимірів <a>, кількість вимірів= {0}", kol);
    for (int i = r; i < n1; i++)
    {
        Console.WriteLine("{0:F2}", a[i]);
    }
    Console.WriteLine();
    sa = 0.0;
    st = 0.0;
    //Обчислення середнього значення елементів масиву вимірів
    for (int i = r; i < n1; i++)
        sa = sa + a[i];
    sa = sa / kol;
    Console.WriteLine("Середнє значення елементів
        масиву sa={0:F4}", sa);
    //Обчислення середньої квадратичної помилки
    for (int i = r; i < n1; i++)
        st = st + Math.Pow((sa - a[i]), 2.0);
    sn = Math.Sqrt(st / (kol - 1));
    Console.WriteLine("Середня квадратична помилка
        sn={0:F4}", sn);

    // Відсів грубих похибок
    v1 = (a[n1 - 1] - sa) / (sn * Math.Sqrt((kol - 1.0) / kol));
    Console.WriteLine("v1={0:F4}  v(табл.)={1:F2} ", v1, v[kol - 1]);
    if (v1 > v[kol - 1])

```

```

        {
            Console.WriteLine("Виключаємо спостереження
з максимальним значенням {0}", a[n1 - 1]);
            n1 = n1 - 1;
            kol = kol - 1;
            continue;
        }
v2 = (sa - a[r]) / (sn * Math.Sqrt((kol - 1.0) / kol));
Console.WriteLine("v2={0:F4}  v(табл.)={1:F2} ",
v2, v[kol - 1]);

if (v2 > v[kol - 1])
{
    Console.WriteLine("Виключаємо спостереження
з мінімальним значенням {0}", a[r]);
    r = r + 1;
    kol = kol - 1;
    continue;
}
//Обчислення середньої квадратичної помилки
//середнього арифметичного
sd = Math.Sqrt(st / (kol * (kol - 1)));
Console.WriteLine("Середня квадратична помилка
середнього арифметичного sd={0:F4}", sd);
da = c[kol - 2] * sd;
eps = da * 100.0 / sa;
Console.WriteLine();
Console.WriteLine("-----
-----");
Console.WriteLine(" Середнє значення
Довірчий Похибка ");
Console.WriteLine(" виміру
інтервал % ");
Console.WriteLine("-----
-----");
Console.WriteLine(" {0:F4} {1:F4}
{2:F4} ", sa, da, eps);
Console.WriteLine("\n");
break;

```

```

    }
}
Console.WriteLine("Кінець роботи програми ");
Console.ReadLine();
}
}
}

```

Результати розрахунку подано на рис. 8.13, 8.14.

1 точка

```

file:///D:/ProgramVS/Визначення_похибки_вимірювань/Визначення_похибки_вимірювань/bin/...
Введіть число точок : 1
Введіть кількість вимірів для 0-ї точки: 7
Введіть 0 вимір: 75,2
Введіть 1 вимір: 74,8
Введіть 2 вимір: 75,9
Введіть 3 вимір: 74,1
Введіть 4 вимір: 75,1
Введіть 5 вимір: 80,1
Введіть 6 вимір: 76,0

Відсортований за збільшенням масив вимірів <a>, кількість вимірів= 7
74,10
74,80
75,10
75,20
75,90
76,00
80,10

Середнє значення елементів масиву sa=75,8857
Середня квадратична помилка sn=1,9676
v1=2,3135 v(табл.)=2,09
Виключаємо спостереження з максимальним значенням 80,1

Відсортований за збільшенням масив вимірів <a>, кількість вимірів= 6
74,10
74,80
75,10
75,20
75,90
76,00

Середнє значення елементів масиву sa=75,1833
Середня квадратична помилка sn=0,7083
v1=1,2631 v(табл.)=2,00
v2=1,6755 v(табл.)=2,00
Середня квадратична помилка середнього арифметичного sd=0,2892

-----
Середнє значення    Довірчий    Похибка
виміру              інтервал    %
-----
75,1833             0,7431      0,9884

Кінець роботи програми

```

Рисунок 8.13 – Результати розв’язання програми 8.8

3 точка

```

file:///D:/ProgramVS/Визначення_похибки_вимірювань/Визначення_похибки_вимірювань/bin/...
Введіть число точок : 1
Введіть кількість вимірів для 0-ї точки: 7
Введіть 0 вимір: 96,8
Введіть 1 вимір: 97,2
Введіть 2 вимір: 90,4
Введіть 3 вимір: 93,5
Введіть 4 вимір: 97,4
Введіть 5 вимір: 96,2
Введіть 6 вимір: 96,0

Відсортований за збільшенням масив вимірів <a>, кількість вимірів= 7
90,40
93,50
96,00
96,20
96,80
97,20
97,40

Середнє значення елементів масиву sa=95,3571
Середня квадратична помилка sn=2,5429
v1=0,8677 v<табл.>=2,09
v2=2,1056 v<табл.>=2,09
Виключаємо спостереження з мінімальним значенням 90,4

Відсортований за збільшенням масив вимірів <a>, кількість вимірів= 6
93,50
96,00
96,20
96,80
97,20
97,40

Середнє значення елементів масиву sa=96,1833
Середня квадратична помилка sn=1,4233
v1=0,9364 v<табл.>=2,00
v2=2,0653 v<табл.>=2,00
Виключаємо спостереження з мінімальним значенням 93,5

Відсортований за збільшенням масив вимірів <a>, кількість вимірів= 5
96,00
96,20
96,80
97,20
97,40

Середнє значення елементів масиву sa=96,7200
Середня квадратична помилка sn=0,6099
v1=1,2465 v<табл.>=1,87
v2=1,3198 v<табл.>=1,87
Середня квадратична помилка середнього арифметичного sd=0,2728

-----
Середнє значення    Довірчий    Похибка
виміру              інтервал    %
-----
96,7200             0,7583     0,7840
-----

Кінець роботи програми

```

Рисунок 8.14 – Результати розв’язання програми 8.8

Обговорення одержаних результатів

Таким чином, середнє значення при першому вимірюванні виходу оксиду азоту (II) дорівнює 75,18 % в межах надійного інтервалу 0,743. Відносна похибка 0,988 %.

Контрольні запитання

1. Використання мови C# для розрахунку прикладних задач хімічної технології.
2. Напрямок розрахунку екологічних задач для визначення ГДК викидних газів.
3. Як визначити похибку результатів вимірювання з використанням коефіцієнта Стюдента?

ДОДАТОК 1

ТЕМИ КУРСОВИХ РОБІТ З ДИСЦИПЛІНИ «МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ»

1. Розрахунок реактора каталітичного синтезу метанолу. $Q=100$ т/добу.
2. Розрахунок реактора каталітичної низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю. $Q_{CO} = 1360$ т/добу.
3. Розрахунок реактора каталітичної високотемпературної конверсії оксиду вуглецю. $Q_{CO} = 1360$ т/добу.
4. Розрахунок процесу високотемпературної фіксації атмосферного азоту. $Q = 100$ т/добу.
5. Розрахунок реактора каталітичного окиснення двооксиду сірки в технології сірчаної кислоти. $Q = 500$ т/добу.
6. Розрахунок реактора каталітичного окиснення оксиду азоту в технології азотної кислоти.
7. Розрахунок реактора гомогенного окиснення оксиду азоту в технології азотної кислоти. $Q = 360$ т/добу.
8. Розрахунок апарата очистки стічної води методом ультрафільтрації. $Q = 10$ м³/год.
9. Розрахунок скрубера знефенолювання стічної води. $Q = 100$ м³/рік.
10. Розрахунок абсорбційної колони в технології азотної кислоти. $Q = 360$ т/добу.
11. Розрахунок реактора окиснення аміаку в технології азотної кислоти. $Q = 360$ т/добу.
12. Розрахунок трубчастої печі конверсії метану. $Q_{CH_4} = 360$ т/добу.
13. Розрахунок очистки стічної води методом електродіалізу $Q = 50$ м³/рік.
14. Розрахунок колони синтезу карбаміду. $Q = 1360$ т/добу.
15. Розрахунок реактора конверсії метану. $Q_{CH_4} = 1360$ т/добу.
16. Розрахунок реактора високотемпературної очистки відхідних газів від NO_x в технології азотної кислоти. $Q = 360$ т/добу.
17. Розрахунок реактора селективної очистки відхідних газів від NO_x в технології азотної кислоти. $Q = 360$ т/добу.
18. Розрахунок реактора синтезу аміаку. $Q = 1360$ т/добу.

19. Розрахунок реактора окиснювального амонілізу метану.
 $Q_{\text{HCN}} = 5,0$ т/добу.
20. Розрахунок процесу гранулювання добрива методом пресування.
 $Q = 5$ т/рік $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$.
21. Розрахунок процесу гранулювання методом окативання.
 $Q = 500$ т/добу (суперфосфат).
22. Розрахунок процесу гранулювання методом розпилення в гранбаштах.
 $Q = 360$ т/добу (NH_4NO_3) .
23. Розрахунок апарату нейтралізації в технології аміачної селітри.
 $Q = 1360$ т/добу.
24. Розрахунок реактора синтезу сульфату алюмінію. $Q = 5$ т/рік.
25. Розрахунок печі виробництва знефторених фосфатів (кормові).
 $Q = 5,5$ т/рік.
26. Розрахунок масообмінної колони синтезу бікарбонату калію.
 $Q = 70000$ т/рік.
27. Розрахунок абсорбера моноетаноламінової очистки конвертованого газу від CO_2 . $Q = 1360$ т/добу.
28. Розрахунок реактора вилуговування металів із вторинної сировини.
 $Q = 5$ т/добу.
29. Розрахунок абсорбційної колони поглинання HCN . $Q = 30000$ т/рік.
30. Розрахунок колони ректифікації рідкого повітря. $Q = 5000$ т/рік.
31. Розрахунок газогенераторів газифікації твердого палива.
 $Q = 100000$ м³/рік.
32. Розрахунок плазмотрона одержання оксидів азоту. $Q = 5$ т/рік за NO .
33. Розрахунок реактора-осаджувача технології залізохромового каталізатора конверсії CO . $Q = 1000$ т/рік.
34. Розрахунок прес-формувача в технології активного оксиду алюмінію.
 $Q = 1000$ т/рік.
35. Розрахунок преса для таблетування каталізаторів. $Q = 1000$ т/рік.
36. Розрахунок реактора іонітної очистки стічних вод. $Q = 200$ м³/рік.
37. Розрахунок печі для випалу каталізаторів. $Q = 1000$ т/рік.
38. Розрахунок абсорбера в технології кальцінованої соди. $Q = 500$ т/добу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Сегеда А. С. Збірник задач і вправ з аналітичної хімії / А.С. Сегеда, Г.Л. Галаган. – Київ: ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2002. – 429 с.
2. Рудавський Ю.К. Математичні методи в хімії та хімічній технології: навч. посіб. / Ю.К. Рудавський, Є.М. Мокрий, З.Г. Піх – Львів. Світ, 1993 – 208 с.
3. Коноваленко І. В. Програмування мовою C# 6.0 / І. В. Коноваленко. – Тернопіль, ТНТУ, 2016. – 227 с.
4. Товажнянський Л. Л. Технологія зв'язаного азоту : підручник / Л.Л. Товажнянський, О.Я. Лобойко, Г.І. Гринь та ін.; під ред. О. Я. Лобойко. – Харків : НТУ «ХП», 2007. – 450 с.
5. Лобойко О.Я. Методи розрахунків у технології неорганічних виробництв (Ч.1 Зв'язаний азот) : підручник / О.Я. Лобойко, Л.Л. Товажнянський, І.О. Слабун та ін. – Харків: НТУ «ХП», 2001. – 512 с.
6. Савенков А.С. Розрахунки хімічних реакторів : навч. метод. посіб. до виконання курсової роботи з дисципліни «Математичне моделювання хіміко-технологічних процесів» / А.С. Савенков, М.М. Дмитрієв та ін. – Харків: НТУ «ХП», 2006. – 100 с.
7. Соловей Л.В. Программирование на языке C# : учеб. пособ. / Л.В. Соловей, Н.Н. Мирошниченко, Н.Г. Пономарёва. – Харьков : НТУ «ХПИ», 2016. – 356 с. – На рус. яз.
8. Астрелін І.М. Теорія процесів виробництв неорганічних речовин / І.М. Астрелін, А.К. Запольський, В.І. Супрунчик, Г.М. Прокоф'єва. – Київ: Вища школа, 1992. – 399 с.
9. Теоретичні основи технології неорганічних виробництв: підруч./О.Я. Лобойко, Г.І. Гринь, Л.Л. Товажнянський та інші. – Харків: Вид-во «Підручник НТУ «ХП»», 2017. – 152 с.
10. Корж О.П. Елементи аналітичної геометрії і лінійної алгебри / О.П. Корж – Харків: Студцентр, 2001. – 200 с.
11. Яворський В.Т. Загальна хімічна технологія: підручник / В.Т. Яворський, Т.В. Перекушко, З.О. Знак. – Львів. Вид-во «Львівська політехніка», – 2014. – 540 с.
12. Черненко Я.М. Каталізатори та сорбенти / Я.М. Черненко, М.Д. Волошин, Л.П. Ларичева. – Кам'янське: ДДТУ, 2017 – 316 с.
13. Брановицька С.В. Обчислювальна математика в хімії і хімічній технології / С.В. Брановицька, Р.Б. Медведєв. – К.: Політехніка – 220 с.

Навчальне видання

САВЕНКОВ Анатолій Сергійович
СОЛОВЕЙ Людмила Валентинівна
ДЕЙНЕКА Дмитро Миколайович
РИЩЕНКО Ігор Михайлович

**РОЗРАХУНОК ХІМІЧНИХ РЕАКТОРІВ
ЧИСЛОВІ МЕТОДИ НА МОВІ C#**

Навчальний посібник
для студентів хімічних спеціальностей

Відповідальний за випуск доц. Кобзев О.В.

Роботу до видання рекомендував проф. Гринь Г.І.

Редактор О.С. Самініна

План 2019 р., поз. 60

Підписано до друку 5.06.2019 р. Формат 60×84 1/16. Папір офсетний.
Цифровий друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 18,4 Наклад 50 прим.
Зам № 12/06. Ціна договірна

Видавничий центр НТУ «ХП», вул. Кирпичова, 2, м. Харків-2, 61002
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК №5478 від 21.08.2017 р.

Видавець: ФОП Панов А.М.
Свідоцтво серії ДК № 4847 від 06.02.2015 р.
м. Харків, вул. Жон Мироносиць, 10, оф. 6,
тел. +38(057)714-06-74, +38(050)976-32-87
copy@vlavke.com